PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren II. S. 529.

Originalmitteilungen:

M. Jeżewski und J. Kamecki, Die Dielektrizitätskonstanten verdünnter starker Elektrolyte. S. 561.

W. Schütz, Ein neues Mikrophotometer zur Registrierung der Schwärzung photographischer Platten. S. 566.

C. T. Zahn, Freie Drehbarkeit und die elektrischen Momente von Diazetyl, Azetylazeton, Essigsäureanhydrid und Azetessigester. S. 570.

M. A. G. Rau, Die Dipolmomente von para Chlor- und para Brom-phenol. S. 575.

Besprechungen:

M. Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis. S. 375.

E. Batault, Le mystère et le paradoxe du vol animal. S. 576.

H. Gröber und S. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. S. 576.

Berichtigung. — **Personalien.** S. 576.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Kontinuierliche Gasspektren II.

Von W. Finkelnburg.

I. Einleitung.

II. Atomgrenzkontinua.
1. Die Ionisations- und Wiedervereinigungsspektren.
2. Das Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze.

III. Molekülkontinua.
1. Theorie der Molekülkontinua.
2. Die Intensität kontinuierlicher Molekülspektren.
3. Kontinua spezieller zweiatomiger Moleküle.
a) Das H_2-Kontinuum.
b) Helium.
c) Die Halogenwasserstoffe.
d) Die Alkalihalogenide.
e) Die Halogenmoleküle.
f) Das „Borsäure"-Spektrum.
4. Kontinuierliche Spektren mehratomiger Moleküle.
a) Deutung und Zuordnung zu bestimmten Dissoziations-Prozessen.
b) Das Chlormonoxyd.
c) Die Halogenide des *Hg*, *Cd* und *Zn*.
d) H_2O und CO_2.
e) Die Halogenderivate mehratomiger Moleküle.
f) SO_3.
5. Die Spektren von Polarisationsmolekülen.
6. Die Molekülspektren des Quecksilbers, Kadmiums und Zinks.
a) Die Quecksilberspektren.
b) Die Spektren des Zn_2 und Cd_2.

IV. Linienverbreiterungen und statistische Kontinua.
1. Linienverbreiterungen und ihre Deutung.
2. Druckkontinua.
3. Die statistischen Kontinua.

V. Literaturverzeichnis.

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit hat Verfasser in dieser Zeitschrift (31, 1, 1930) einen Bericht über kontinuierliche Gasspektren veröffentlicht, der einen Überblick über den damaligen Stand dieses Gebietes zu geben versuchte. In der Zwischenzeit ist nicht nur das Interesse an den kontinuierlichen Erscheinungen in den Gasspektren stark gestiegen, sondern durch zahlreiche Arbeiten auch ein so großer prinzipieller Fortschritt erzielt worden, daß es an der Zeit schien, durch eine erneute zusammenfassende Bearbeitung den Überblick über das in seiner Vielgestaltigkeit etwas verworrene Gebiet zu erleichtern und dabei Erreichtes und noch Problematisches klar herauszuarbeiten.

Im Gegensatz zum Bericht I, der – im wesentlichen durch den Stand der Forschung zur Zeit der Abfassung bedingt – hauptsächlich die experimentelle Untersuchung der Kontinua schildert und die meist noch wenig gesicherten Deutungsversuche nur kurz behandelte, soll in diesem Bericht der Hauptwert auf die Systematik, die widerspruchsfreie Deutung der beobachteten kontinuierlichen Spektren im Sinn der Atom- und Molekültheorie gelegt werden. Dabei sollen namentlich die in den Originalarbeiten gegenüber den Einzelheiten oft zurücktretenden Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Erscheinungen betont werden. Daß der Bericht sich nicht auf eine zusammenfassende, kritische Wiedergabe der in den Originalarbeiten veröffentlichten Ergebnisse beschränkt, sondern diese durch eine Anzahl bei der Bearbeitung sich ergebende neue Gesichtspunkte vervollständigt werden, braucht kaum besonders erwähnt zu werden.

Die Entwicklung hat es mit sich gebracht, daß einzelne Abschnitte, so namentlich die gesamten Molekülkontinua, von Grund auf neu aufgebaut wurden, während bei den Atomgrenzkontinua ebenso wie bei den statistischen Kontinua die Darstellung an den im Bericht I gegebenen Stand der Forschung anschließen konnte. Auch das Literaturverzeichnis, auf dessen möglichste Vollständigkeit Wert gelegt wurde, schließt an das des Berichts I an; Zitate aus dem Bericht I sind durch eine vor die betreffende Nummer des Literaturverzeichnisses gesetzte I gekennzeichnet.

Wie im Bericht I umfaßt die Bearbeitung nicht nur die großen kontinuierlichen Spektren, sondern alle nicht diskontinuierlichen Erscheinungen im Gebiet der Gasspektren. Die Gliederung in Atomkontinua, Molekülkontinua und statistische Kontinua ergab sich von selbst. Bei der Behandlung der Kontinua zweiatomiger Moleküle ist den Hg_2-Spektren ein besonderer Abschnitt eingeräumt worden, weil ihnen als dem Musterbeispiel eines komplexen, alle Typen von kontinuierlichen Erscheinungen umfassenden Spektrums eine besondere Bedeutung zukommt.

II. Atomgrenzkontinua.

1. Die Ionisations- und Wiedervereinigungsspektren.

Über die in Emission und Absorption auftretenden, an die Seriengrenzen der Atomlinien sich anschließenden kontinuierlichen Spektren ist in Bericht I, S. 3 schon berichtet worden. Sie entsprechen den kontinuierlichen, positiven Eigenwerten der Schrödingergleichung des Atoms und sind daher nicht Übergänge zwischen stationären Zuständen, sondern Anzeichen von Prozessen. Grenzkontinua in Absorption zeigen die Abtrennung eines Elektrons bei Lichtabsorption, also die Photoionisation an, Grenzkontinua in Emission die Wiedervereinigung von positiven Ionen und Elektronen zu neutralen Atomen.

Die älteren Beobachtungen über Atomgrenzkontinua sind in Bericht I mitgeteilt, wobei allerdings irrtümlich die erste Beobachtung eines Grenzkontinuums in Emission im Laboratorium Herzberg (I, 118) zugeschrieben wurde, während tatsächlich schon mehrere Jahre vorher Bartels (330) das *Na*-Grenzkontinuum in Emission beobachtet hatte. In neuerer Zeit sind Grenzkontinua in den verschiedensten Entladungen in Wasserstoff, Helium, Quecksilber sowie in den Metalldämpfen der ersten und dritten Gruppe des periodischen Systems *Li, Na, K, Rb, Cs, In, Tl* häufig beobachtet und beschrieben worden (331), (332), (338), (349), (351), (373), (384), (437), (441), (442), (480), (497), während sie nach Krefft (441), (442) in den Elementen der zweiten Gruppe anscheinend nicht zu beobachten sind.

In Wasserstoff von 20 mm Druck haben Chalonge und Ny Tsi Zé (349), (351) nach ihren Angaben bei kondensierter Entladung die Grenzkontinua der Balmer- und der ultraroten Paschenserie in riesiger Ausdehnung (3800 bis 2600, Seriengrenze der Balmerserie bei 3650 ÅE bzw. 9200–4500, Grenze der Paschenserie bei 8200 ÅE) gefunden; eine Prüfung dieses Ergebnisses sowie der weiteren Angabe, daß die Intensität der Kontinua unter diesen Bedingungen über den ganzen Bereich konstant sei, steht noch aus. Theoretisch ist das Auftreten so ausgedehnter, intensiver Grenzkontinua unter den angegebenen Bedingungen sehr unwahrscheinlich, da zu ihnen sehr gleichmäßige, hohe Elektronengeschwindigkeiten gehören, die sich bei 20 mm Druck und kondensierter Entladung kaum ausbilden können.

Boeckner und Mohler (338), (480) untersuchen die Intensitätsverteilung in den Grenzkontinua des *He, Cs* und *K* in Emission, um die Abhängigkeit der Wiedervereinigung von der Relativgeschwindigkeit der Elektronen und Ionen festzustellen. In Übereinstimmung mit der Theorie (I, 250) finden sie eine starke Abnahme der Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit mit steigender Relativgeschwindigkeit, und zwar soll diese proportional $1/v^4$ sein.

Sehr eingehend untersucht Krefft (441), (442) die Grenzkontinua der Metalldämpfe des *Li, Na, K, Rb, Cs, In* und *Tl* in Emission in der positiven Säule einer unselbständigen Bogenentladung. Die Grenzkontinua der Nebenserien und bei hohem Druck auch die der Bergmannserie treten sehr intensiv auf, das der Hauptserie dagegen nur schwach. Der $2P$-Atomzustand, in den die Wiedervereinigung also vorzugsweise erfolgt, ist unter diesen Versuchsbedingungen stark angereichert — Anregung und Ionisation scheinen größtenteils stufenweise über diesen Zustand zu erfolgen —, und es scheint ein Zusammenhang zwischen der Ionisation aus diesem Zustand und der Wiedervereinigung in diesen Zustand zu bestehen. Einen Zusammenhang zwischen der Intensität des Grenzkontinuums der *Hg*-Nebenserie $n^3P–2^3P_2$ und der Konzentration der 2^3P-Zustände findet auch Kessel (437), doch ist nach seinen Untersuchungen hohe 2^3P-Konzentration für das Kontinuum ungünstig. Vielleicht hängt dieser Gegensatz der Beobachtungen Kreffts und Kessels mit der Metastabilität zweier der 2^3P-Zustände des *Hg*-Atoms zusammen.

Auch die Astrophysik sucht aus dem Auftreten von Grenzkontinua Schlüsse zu ziehen. So berechnet Cillié (352) aus der Intensitätsverteilung des in mehreren Gasnebeln in Emission beobachteten Balmergrenzkontinuums die Temperatur dieser Nebel und kommt zu Werten zwischen 10000 und 50000°. Ob man allerdings unter den physikalischen Bedingungen der Gasnebel noch von einer definierten Temperatur sprechen darf, muß als fraglich bezeichnet werden.

Erwähnt sei endlich ein Versuch von Jen (433), das Grenzkontinuum des *H*-Ions, also das Elektronenaffinitätsspektrum des Wasserstoffs, wellenmechanisch zu berechnen. Eine Aussicht für das Auffinden des sehr wenig intensiven Spektrums scheint aber kaum zu bestehen.

Hargreaves (406), Phillips (494) und besonders Trumpy (528), (529) untersuchen die Grenzkontinua der Alkalien in Absorption, um die aus ihnen ermittelte Ionisierungswahrscheinlichkeit mit der von ihnen wellenmechanisch berechneten zu vergleichen. Die gemessene Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge wie auch die charakteristischen Unterschiede zwischen verschiedenen Atomen (Photoionisierungswahrscheinlichkeit bei *Li* 100-mal größer als bei *Na*) werden von der Theorie gut wiedergegeben. Phillips weist dabei noch nach, daß das von Lawrence und Edlefson (467) bei Kalium jenseits der Seriengrenze gefundene zweite Maximum der Photoionisierung nicht dem Atom zugeschrieben werden kann, sondern wohl als Molekülionisierung zu deuten ist.

2. Das Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze.

Auch die auffallende Erscheinung des Übergreifens des Grenzkontinuums über die Seriengrenze nach langen Wellen zu, die von fast allen Beobachtern beschrieben wird, ist in Bericht I, S. 4 schon besprochen worden. Genaue Untersuchungen über diese Erscheinung sind inzwischen von Bartels (331), (332), Dewey und Robertson (373), (374), (507) und Kuhn (452) vorgenommen worden. Bartels untersucht die Erscheinung am *Na*-Nebenserienkontinuum im Vakuumbogen und findet, daß am Ende der $S \to P$-Serie zwischen deren letzten Linien infolge des durch die anwesenden Ionen bewirkten Feldes allmählich auch die Linien der verbotenen $P \to P$-Serie auftreten. Durch diese in den schmalen Zwischenräumen zwischen den letzten Linien erscheinenden, nach der Grenze zu intensiver werdenden verbotenen Linien soll also das Übergreifen des Grenzkontinuums nach langen Wellen vorgetäuscht werden. Daß ein solcher Effekt an der Erscheinung, jedenfalls bei den Alkalien, beteiligt ist, scheint durch Bartels' Untersuchungen erwiesen, daß aber auch ein wirkliches Übergreifen des Kontinuums auftritt, ist bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes sowohl theoretisch zu erwarten wie auch experimentell nachgewiesen worden. Dewey und Robertson (373), (374), (507) greifen auf Grund ihrer mikrophotometrischen Untersuchung des *He*-Grenzkontinuums bei verschiedenen Elektronenkonzentrationen die Hypothese von Paschen (I, 217) wieder auf, der das Übergreifen als eine spezielle Form des Starkeffekts ansehen wollte. Dewey und Robertson gehen von der Tatsache aus, daß stationäre Atomzustände nicht mehr möglich sind, sobald das Kernfeld des Atoms von dem durch die Wirkung der Elektronen und Ionen in der Entladung entstehenden äußeren elektrischen Feld kompensiert wird. Schon nach dieser klassischen Rechnung wird also Ionisation bereits vor der Seriengrenze einsetzen, das Kontinuum also über diese nach langen Wellen zu übergreifen. Die Verbreiterung der letzten beobachteten Linien erklärt sich nach dieser Theorie von selbst als echte Starkeffektaufspaltung im zeitlich wie räumlich inhomogenen elektrischen Feld. Kudar (450) hat diese Theorie wellenmechanisch verfeinert, indem er zeigt, daß im elektrischen Feld von jedem stationären Zustand aus eine gewisse, wenn auch meist sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeit besteht. Schon vor der aus der Dewey-Robertsonschen klassischen Bedingung sich ergebenden Abbruchstelle der Serie wird diese Ionisationswahrscheinlichkeit aber, da das Elektron den durch das Ionenfeld modifizierten Potentialberg zu durchdringen vermag, rasch größer, wodurch gerade die beobachtete Erscheinung – gleichzeitige Existenz von Kontinuum und Linien vor der Seriengrenze – verständlich wird.

Zur Prüfung dieser Theorien untersuchte Kuhn (452) das Verhalten hochangeregter *Ka*-Atome im elektrischen Feld, indem er das Absorptionsspektrum von Kaliumdampf, der sich zwischen den Platten eines Kondensators befand, photographierte. Er fand dabei – abgesehen von verbotenen Linien und anderen Einzelheiten – ein Abbrechen der Kaliumhauptserie vor der Seriengrenze, und zwar bei einer Feldstärke von 80 Volt/cm 150 cm^{-1} vor der Seriengrenze, bei 300 Volt/cm etwa 220 cm^{-1} vor der Seriengrenze. Der festgestellte Effekt war, wie die Rechnung ergab, ungefähr doppelt so groß, wie nach der obigen Theorie zu erwarten, stimmte aber sonst in allen Einzelheiten mit der Voraussage überein. Da bei der notwendigen hohen Dampftemperatur eine schwache Entladung zwischen den Kondensatorplatten

nicht zu vermeiden war, sind für die Vergrößerung des Effektes jedenfalls Ionenfelder verantwortlich. Kuhns Experimente bilden also wenn auch nicht die erhoffte quantitative, so doch eine schöne qualitative Bestätigung der Theorie des Übergreifens des Emissionsgrenzkontinuums über die Seriengrenze und der entsprechenden Erscheinung des Abbrechens der Serie in Absorption.

III. Molekülkontinua.

1. Theorie der Molekülkontinua.

Zeigt das Auftreten diskontinuierlicher Spektren die Existenz stabiler Zustände eines Moleküls an, so ist jedes kontinuierliche Spektrum das Zeichen eines Prozesses im Molekül, und tatsächlich lassen sich alle den Molekülen zuzuschreibenden kontinuierlichen Spektren im Sinn der Molekültheorie deuten als Anzeichen von Vorgängen, und zwar in Absorption meist von Dissoziationsprozessen, d. h. Teilung des Moleküls in seine Atome oder (bei mehratomigen Molekülen) Atomgruppen.

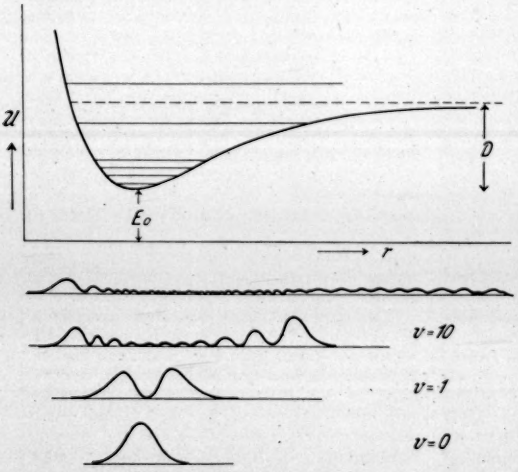

Fig. 1. Potentialkurve und Kernverteilungsfunktionen für verschiedene Schwingungszustände.

Zur anschaulichen Beschreibung benutzt man gern die Darstellung durch Potentialkurven, die für eine bestimmte Elektronenkonfiguration des Moleküls die Summe von Elektronenenergie und potentieller Energie der Kerne aufeinander (Kernschwingungsenergie) als Funktion des Abstands der beiden Atomkerne darstellen (s. Fig. 1). Die Ordinate des Minimums der Potentialkurve gibt die reine Elektronenenergie an, die Größe D die Dissoziationsenergie des Moleküls in dem betreffenden Elektronenzustand. Die Schnittpunkte der eingezeichneten Schwingungsenergieniveaus mit der Potentialkurve stellen die klassischen Umkehrpunkte bei der Schwingung der Kerne dar.

In der Wellenmechanik tritt an Stelle der klassischen Schwingung eine Verteilung der Kerne über einen bestimmten Abstandsbereich, der annähernd der klassischen Schwingungsamplitude entspricht, und zwar ist diese Verteilung gegeben durch die Norm der Eigenfunktion $\psi\psi^*$, wo ψ^* die zu ψ konjugiert komplexe Eigenfunktion bedeutet. In Fig. 1 sind unter der Potentialkurve für die Schwingungszustände $v = 0$, 1 und 10 sowie für einen über der Dissoziationsenergie liegenden Energiezustand die Kernverteilungsfunktionen $\psi\psi^*$ gezeichnet, die also in statistischer Auffassung die Wahrscheinlichkeit, die Kerne in einem bestimmten Abstand anzutreffen, angeben.

Die Rotationsenergie der Moleküle wird bei diesen Überlegungen meist nicht berücksichtigt, da sie im Vergleich zur Elektronen- und Schwingungsenergie klein ist. Die Änderung des Potentialkurvenverlaufs bei Berücksichtigung der Rotation hat Oldenberg (493) diskutiert.

Zum Verständnis der Spektren der Moleküle muß nun das Gesetz für die gleichzeitige Änderung von Elektronen- und Schwingungsenergie, d. h. die Wahrscheinlichkeit für Übergänge von der Potentialkurve eines Elektronenzustands zu der eines anderen besprochen werden. Diese Übergangswahrscheinlichkeit hängt in erster Linie ab von dem Produkt der Eigenfunktionen im oberen und unteren Zustand. Übertragen auf das Potentialkurvenschema heißt das: Es finden Übergänge im wesentlichen ohne Änderung des Kernabstands, d. h. senkrecht, statt und zwischen solchen Zuständen, die bei gleichem Kernabstand r Maxima der Eigenfunktionsnorm $\psi\psi^*$ besitzen. Das ist die wellenmechanische Fassung des sog. Franck-Condonschen Prinzips, die von Condon (I, 312) gegeben wurde. In der ursprünglichen klassischen, von Franck (I, 80) stammenden Ausdrucksweise heißt das: Ein Elektronensprung (Übergang von einer Potentialkurve

zu einer anderen) erfolgt so schnell, daß sich während des Übergangs Abstand und Impuls der schweren Kerne nicht merklich ändern können, die Übergänge erfolgen daher im wesentlichen senkrecht. Da die Kerne im klassischen Bild sich am längsten in den Umkehrpunkten aufhalten, erfolgen die Übergänge mit größter Wahrscheinlichkeit von und zu diesen, d. h. von den Schnittpunkten der Schwingungsniveaus mit der einen Potentialkurve zu den senkrecht darüber bzw. darunter liegenden Punkten der anderen. Lediglich für die untersten Schwingungsniveaus ist diese Regel abzuändern, da hier die Maxima von $\psi\psi^*$ auch nicht genähert mit den klassischen Umkehrpunkten zusammenfallen, sondern mehr nach der Mitte rücken (s. Fig. 1), ja beim untersten Niveau das Maximum fast genau in der Mitte liegt.

Aus dem Franck-Condonschen Prinzip ergibt sich, daß man keine Kontinua beobachten wird, wenn die Potentialkurvenminima der kombinierenden Elektronenzustände gleichen Kernabstand besitzen, da dann senkrecht über einem stabilen Zustand stets ein anderer stabiler liegen wird. Kontinua in Absorption erhält man vielmehr, wenn der über dem Minimum der unteren Kurve liegende Teil der oberen Potentialkurve kontinuierlich ist, d. h. über der Dissoziationsgrenze liegt oder gar ein reiner Abstoßungsterm ist, d. h. wenn das Molekül bei Elektronenanregung stark aufgelockert (Kernabstand des Minimums der oberen Kurve $\gg$ Kernabstand des Grundzustands) oder ganz unstabil (obere Kurve Abstoßungskurve) wird. Molekülkontinua in Emission umgekehrt erhält man, wenn der obere Term stabil ist, also ein Minimum besitzt, aber der senkrecht unter diesem Minimum liegende Teil der unteren Kurve kontinuierlich ist, also über der Dissoziationsgrenze liegt. Praktisch ist das nur der Fall, wenn der untere Term unstabil ist.

Genau genommen ist aber hiermit das Auftreten eines Kontinuums noch nicht erklärt. Gälte das Franckscke Prinzip in seiner klassischen Fassung streng, so erhielte man bei Übergängen von diskreten Punkten einer Potentialkurve zum Abstoßungsast einer anderen noch kein Kontinuum, sondern einzelne, mehr oder weniger eng liegende Banden. Daß man ein Kontinuum erhält, liegt an der wellenmechanischen Unschärfe, der endlichen Breite der $\psi\psi^*$-Maxima, infolge der Übergänge nicht streng bei einem bestimmten Kernabstand, sondern in einem durch die Breite der $\psi\psi^*$-Maxima gegebenen endlichen Kernabstandsbereich erfolgen. Der Übergang von einem diskreten Schwingungszustand zu einem dissoziierten Zustand ergibt also ein schmales Kontinuum, dessen Breite von der Neigung der Potentialkurve des Endzustands abhängt. Verläuft diese steil, so entspricht der gleichen Kernabstandsschwankung eine größere Energieschwankung, also Breite des Spektrums als bei wenig geneigter Potentialkurve. Wie Kuhn (453) sehr ausführlich gezeigt hat, entstehen daher bei Übergängen zu einer flachen Dissoziationskurve einzelne „kontinuierliche Banden", ein welliges Kontinuum, während bei starker Neigung der unstabilen Potentialkurve die einzelnen Banden sich überlagern und ein einziges, homogenes Kontinuum ergeben.

Wir betrachten nun die verschiedenen Möglichkeiten des Auftretens kontinuierlicher Molekülspektren, die sich aus der gegenseitigen Lage und dem Verlauf der Potentialkurven ergeben. Die Fig. 2 und 3 zeigen drei Fälle, die zu kontinuierlichen Absorptionsspektren führen, Fig. 4 zwei Fälle von Emissionskontinua. In Fig. 2 finden bei normaler Temperatur Übergänge vom

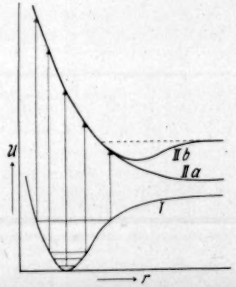

Fig 2. Potentialkurvenschema zur Deutung der Absorptionskontinua Fall I und II.

untersten Schwingungszustand der Kurve I aus zu den dissoziierten Zuständen der Kurve II statt; beobachtet wird ein Absorptionskontinuum, dessen spektrale Lage und Grenzen sich aus der Länge der Übergangspfeile errechnen lassen. Ob der angeregte Elektronenzustand völlig unstabil ist (Kurve IIa) oder bei größerem Kernabstand ein Minimum besitzt (Kurve IIb), läßt sich durch Untersuchung der Absorption bei steigender Temperatur des absorbierenden Gases feststellen. Es finden dann Übergänge auch von den höheren Schwingungszuständen der Kurve I aus statt. Verläuft nun die obere Kurve gemäß IIa, so dehnt sich das Kontinuum nach beiden Seiten aus, bleibt aber rein kontinuierlich, bei Existenz eines Minimums dagegen (Kurve IIb) treten dann an der langwelligen Grenze des Kontinuums Banden auf, da jetzt Übergänge zu den stabilen Zuständen der Kurve IIb stattfinden.

Einen häufigen Übergangsfall stellt nach Kuhn (453) Fig. 3 dar; Kurve II besitzt jetzt zwar kein stabiles Minimum, steigt aber infolge der anziehenden Wirkung von Polarisationskräften erst bei kleinem Kernabstand energisch an. Beobachtet werden kontinuierliche Banden (Intensitätsfluktuationen), die von den Übergängen vom kernfernen Ast der Kurve I zu dem fast horizontalen Ast der Kurve II herrühren. Nach langen Wellen zu schließt sich ein homogenes Kontinuum an, das durch die Übergänge vom kernnahen Ast von I zu dem steil steigenden Ast von II zustande kommt. Diese Form der Potentialkurven, die Kuhn zuerst am Thalliumjodid *TlJ* untersucht hat, tritt häufig

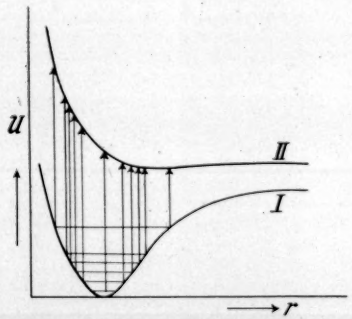

Fig. 3. Potentialkurvenschema zur Erklärung der Kontinua Fall III in Absorption und Fall IV in Emission (nach Kuhn, 453).

auf und gestattet, aus den Abständen der Intensitätsfluktuationen die Größe der Schwingungsquanten des Grundzustands zu ermitteln. Verliefe Kurve II völlig horizontal, so wären die Frequenzabstände der einzelnen kontinuierlichen Banden ersichtlich direkt gleich den Schwingungsquanten. In Wirklichkeit wird aber fast stets der über dem Minimum der Kurve I liegende Teil von Kurve II schon steigen und daher, wie man leicht einsieht, eine scheinbare Vergrößerung der ersten Schwingungsquanten bewirken. Die Folge der Schwingungsquanten des Grundzustands scheint dadurch stärker zu konvergieren als der Wirklichkeit entspricht, und diesen Effekt, der nicht selten zur Bestimmung falscher Dissoziationsenergien (durch falsche Extrapolation) geführt hatte, nennt Kuhn Pseudokonvergenz. Trägt man die Frequenzdifferenzen der kontinuierlichen Banden gegen die Schwingungsquantenzahlen auf, so zeigt sich die Pseudokonvergenz durch ein plötzliches Ansteigen der im übrigen ziemlich linearen Kurve an und läßt sich, nachdem ihre Ursache klargestellt ist, unschwer eliminieren [Einzelheiten s. Kuhns Arbeit (453)].

Fig. 4 zeigt ein Potentialkurvenschema, das die Emission kontinuierlicher Spektren verständlich macht. Jetzt ist der angeregte Elektronenzustand (II) stabil, der untere Term unstabil (Ia) oder infolge der Wirkung von Polarisationskräften halbstabil (Ib). Im ersten Fall, der z. B. bei dem bekannten kontinuierlichen Wasserstoffspektrum vorliegt, entsteht wegen der starken Neigung der Kurve Ia ein rein kontinuierliches Emissionsspektrum, während wir bei Existenz einer Kurve des Typs Ib im kurzwelligen Gebiet (Übergänge zwischen den kernfernen Ästen) Intensitätsfluktuationen erwarten, an die sich nach langen Wellen zu (Übergänge zwischen den kernnahen Ästen) ein homogenes Emissionskontinuum anschließt. In Umkehrung der Verhältnisse von Fig. 3 lassen sich aus den Intensitätsfluktuationen des Übergangs II → Ib die Schwingungsquanten des angeregten Elektronenterms ermitteln, doch tritt auch hier häufig Pseudokonvergenz auf.

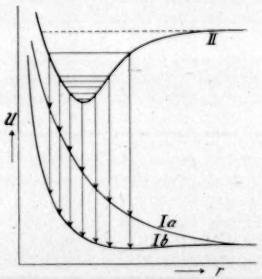

Fig. 4. Potentialkurvenschema zur Erklärung der Emissionskontinua Fall I und III und der Absorptionskontinua Fall IV.

Stellt die Kurve Ib den Grundzustand eines Moleküls dar, wie es etwa bei Hg_2 der Fall ist, und dissoziiert dieser in zwei normale Atome, so können die eben in Emission besprochenen Intensitätsfluktuationen auch in Absorption auftreten, wenn nämlich zwei Atome im Stoß den Zustand Ib erreichen und in diesem Augenblick absorbieren. Diesen Fall werden wir beim Hg_2 im einzelnen besprechen.

Umgekehrt besteht im Prinzip auch die Möglichkeit, das aus dem Potentialkurvenschema Fig. 3 resultierende Spektrum in Emission zu erhalten. Dieser Fall kann besonders bei Ionenmolekülen auftreten, d. h. bei solchen Molekülen, bei denen nach Franck der Grundzustand

in Ionen, der erste angeregte Zustand in normale Atome dissoziiert. Dann können zwei normale Atome im Stoß den über dem Minimum von I liegenden Punkt der Kurve II erreichen und unter Emission des Kontinuums in den Grundzustand übergehen, d. h. ein stabiles Molekül bilden („Rekombinationsspektren"). Bei gewöhnlichen Atommolekülen, bei denen der angeregte Zustand in ein angeregtes und ein normales Atom dissoziiert, kann dagegen nur bei sehr großer Dichte der angeregten Atome (hohe Stromdichte) bei Stoß eines normalen und eines angeregten Atoms die obere Potentialkurve von Fig. 3 erreicht werden und dann im Stöß der Übergang zum Grundzustand unter Emission des welligen Kontinuums erfolgen.

Schließlich können ausgedehnte wellige Kontinua, d. h. in Wirklichkeit diffuse Banden, noch durch Prädissoziation entstehen. In diesem Fall wird durch quantenmechanische Resonanz zwischen einem stabilen Schwingungszustand eines Elektronenterms und einem dissoziierten Zustand gleicher Energie eines anderen Elektronenterms unter bestimmten Bedingungen die Lebensdauer des stabilen Schwingungszustands so verkleinert, daß es zur Absorption diffuser, ja oft ganz kontinuierlich erscheinender Banden kommt. In Emission treten diese Banden, da der obere Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit strahlungslos zerfällt, nicht auf. Da der ganze Fragenkomplex der Prädissoziation vor einiger Zeit von Herzberg (411) ausführlich zusammenfassend behandelt worden ist, soll hier, um Raum zu sparen, auf seine Behandlung verzichtet werden. Hingewiesen sei nur noch auf die nach Herzbergs Bericht erschienene Arbeit von Franck, Sponer und Teller (394) über die Prädissoziation bei mehratomigen Molekülen.

Außer den bisher besprochenen ausgedehnten kontinuierlichen Spektren beobachtet man in Emission und Absorption gelegentlich noch schmale kontinuierliche Bänder, teilweise mit welliger Struktur, die auch als Molekülkontinua anzusprechen sind. Diese stets in der Nachbarschaft von Atomlinien auftretenden Kontinua stellen nach Kuhn (456) Übergänge zwischen den sehr flachen Minima sog. unechter, nur durch Polarisationskräfte gebundener Moleküle dar, deren Dissoziationsenergie nur die Größenordnung von 0,1 Volt besitzt und deren Gleichgewichtskernabstand um ein Mehrfaches größer ist als der echt gebundener Moleküle. Nicht selten besitzt einer der beiden Zustände überhaupt kein Minimum, sondern den Verlauf von Potentialkurve Ib in Fig. 4. Ausdehnung und Verlauf dieser kontinuierlichen Bänder hängt von dem relativen Verlauf der beiden kombinierenden Potentialkurven ab. Die gelegentlich beobachtete wellenförmige Struktur kann ein Anzeichen von Schwingungsstruktur sein, ist gelegentlich aber auch, wie Kuhn und Oldenberg (459) gezeigt haben, eine Folge der Aufspaltung eines der Elektronenterme.

Aus unseren Überlegungen folgen also sechs verschiedene Typen von kontinuierlichen Absorptionsspektren von Molekülen:

I. Homogene Kontinua, die auch bei Temperatursteigerung rein kontinuierlich bleiben: Übergang I → IIa in Fig. 2.
II. Kontinua mit (eventuell erst bei Temperatursteigerung erscheinender) Bandenstruktur am langwelligen Ende: Übergang I → IIb in Fig. 2.
III. Wellige Kontinua (Fluktuationen), nach langen Wellen konvergierend, nicht selten mit langwelligem homogenen Kontinuum: Übergang I → II in Fig. 3.
IV. Wellige Kontinua (Fluktuationen) nach kurzen Wellen konvergierend mit langwelligem homogenen Kontinuum (letzteres nur bei sehr hohen Temperaturen): Stoßabsorption Ib → II in Fig. 4.
V. Diffuse, kontinuierliche Banden, meist in Verbindung mit diskontinuierlichen Banden: Prädissoziation.
VI. Schmale kontinuierliche Bänder, gelegentlich mit welliger Struktur, in der Nähe von Atomlinien: Übergänge zwischen flachen Minima oder fast horizontalen Potentialkurven von Polarisationsmolekülen.

In Emission treten die Umkehrungen der Fälle II und V nicht auf; wir haben also folgende vier Haupttypen von kontinuierlichen Molekülemissionsspektren:

I. Homogene Kontinua: Übergang II → Ia in Fig. 4.
III. Wellige Kontinua (Fluktuationen) nach kurzen Wellen konvergierend, mit langwelligem homogenen Kontinuum: Übergang II → Ib in Fig. 4.
IV. Kontinua, deren theoretisch wellenförmige, nach langen Wellen konvergierende Struktur meist verwischt erscheint: Emission im Stoß (in manchen Fällen Rekombination), Übergang II → I in Fig. 3.
VI. Schmale Kontinua in der Nachbarschaft von Atomlinien, gelegentlich mit welliger Struktur: Übergänge zwischen schwach gebundenen Zuständen von Polarisationsmolekülen.

Beispiele für alle diese Fälle werden wir in den folgenden Abschnitten, besonders bei den Hg_2-Spektren, kennenlernen.

2. Die Intensität kontinuierlicher Molekülspektren.

Da die kontinuierlichen Molekülspektren durch Überlagerung der zu den einzelnen Schwingungsniveaus des stabilen Terms gehörenden kontinuierlichen Banden entstehen, kann man ihre Intensitätsverteilung durch Berechnung der Intensität der Einzelübergänge ermitteln.

Nach der Wellenmechanik ist die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Energiezustand E_1 zu einem anderen Energiezustand E_2 gegeben als

$$W = \frac{64\pi^4 e^2}{2c^3 h^4} (E_1 - E_2)^4 \int \tau \psi_1 \psi_2^* d\nu \int \tau \psi_1^* \psi_2 d\nu ,$$

läßt sich also aus den Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 des oberen und unteren Zustands berechnen. Um die relative Intensität der ein Absorptionskontinuum bildenden kontinuierlichen Banden zu ermitteln, braucht man jetzt nur noch die Verteilung der absorbierenden Moleküle über die Schwingungsniveaus des unteren Zustands zu kennen. Ist N die Zahl der Moleküle im untersten Schwingungszustand, so ist bei thermischem Gleichgewicht

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

die Zahl der Moleküle im Schwingungszustand mit der Energie E. Aus der Übergangswahrscheinlichkeit W und der Besetzungszahl N_E ergibt sich die Intensität des einzelnen Übergangs und durch Summation der Intensität der Einzelübergänge für jede Wellenlänge die Intensitätsverteilung des ganzen Spektrums.

Durch eine im Prinzip der hier skizzierten ähnliche Rechnung hat zuerst Condon (I, 312) roh die Intensitätsverteilung der Dissoziationskontinua der Halogenmoleküle berechnet und aus der guten Übereinstimmung mit der experimentell festgestellten Intensitätsverteilung auf die gute Annäherung der Wirklichkeit durch das Franck-Condonsche Prinzip geschlossen.

Ein wirklich quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung ist bisher nur für das O_2-Dissoziationskontinuum bei 1450 ÅE durchgeführt worden, dessen Intensitätsverteilung von Ladenburg, van Voorhis und Boyce (462), (580) gemessen und von Stueckelberg (523) berechnet worden ist. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet.

Die nach der Theorie zu erwartenden Änderungen der Intensitätsverteilung mit der Temperatur des absorbierenden Gases, die durch die Änderung der Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Schwingungszustände bedingt sind, diskutieren Gibson und Rice (396), (399). Das erwartete Ergebnis — Sinken des Absorptionskoeffizienten an der Stelle maximaler Absorption und gleichzeitige Ausdehnung des Absorptionsgebiets bei Temperatursteigerung — wurde experimentell von Gibson und Bayliss (397) am Cl_2-Kontinuum bestätigt.

3. Kontinua spezieller zweiatomiger Moleküle.

a) Das H_2-Kontinuum. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das jahrelang zu den umkämpftesten Spektren überhaupt gehört hat, ist heute als völlig geklärt zu betrachten, ja es darf wegen der weitgehenden quantitativen Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung geradezu als Beweis für die Gültigkeit spezieller Folgerungen aus der allgemeinen Molekültheorie bezeichnet werden.

Gleich nach dem Erscheinen der für die Deutung der Molekülkontinua entscheidenden Condonschen Arbeit (I, 312) veröffentlichten Winans und Stueckelberg (I, 292, aber S. 867, nicht 678, wie dort infolge Druckfehlers steht) die schon in Bericht I, S. 10, kurz erwähnte Hypothese, nach der das H_2-Kontinuum als Übergang zu einem unstabilen Term mit stets fallender Potentialkurve aufgefaßt werden müsse (Fall I der Emissionskontinua). Wie zuerst Heitler und London gezeigt haben, entstehen ja aus der Zusammenführung zweier normaler H-Atome im ^2S-Grundzustand zwei Molekülzustände, ein in den Elektronen symmetrischer $^1\Sigma_g$-Term und ein gegen Elektronenvertauschung antisymmetrischer $^3\Sigma_u$-Term. Während ersterer, der Grundterm des H_2-Moleküls, eine Potentialkurve mit Minimum besitzt und daher einen stabilen Molekülzustand darstellt, existiert kein Potentialminimum für den $1s\sigma\, 2p\sigma\, ^3\Sigma_u$; dieser Term ist unstabil und führt zur Dissoziation in zwei normale H-Atome. Seine Potentialkurve ist also eine Abstoßungskurve, und Winans und Stueckelberg nahmen an, daß durch Übergang von den höheren stabilen Triplettermen zu diesem unstabilen Term das Wasserstoffkontinuum emittiert werde. Eine rohe Abschätzung der Intensitätsverteilung nach der eben beschriebenen Methode ergab befriedigende Übereinstimmung mit den gefundenen Werten: Intensitätsmaximum bei etwa 2500 ÅE, kurzwelliges Ende des Kontinuums bei 1700 ÅE.

Eine quantitative Prüfung der Hypothese war zunächst wegen der geringen Kenntnis der H_2-Terme nicht möglich. Sie wurde nach Vervollständigung der Analyse des H_2-Spektrums zuerst von Finkelnburg (382) durchgeführt und dabei die Übereinstimmung von Theorie und Experiment in den wesentlichsten Punkten festgestellt. Gleichzeitig wurden die über das Kontinuum vorliegenden Daten noch ergänzt durch die Messung der Anregungsspannung und

die Untersuchung der Anregungsfunktion des Kontinuums nach der Methode der Anregungsdispersion. Als Anregungsspannung wurde der Wert 12,6 Volt bei λ 4400 ÅE gemessen und damit gezeigt, daß jedenfalls im wesentlichen die Emission des H_2-Kontinuums vom $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Term ausgeht. Die Untersuchung der Anregungsfunktion (382), (383) zeigte deren steilen und eng begrenzten Charakter, wie er für Anregung von Triplettermen von einem Singulettgrundterm aus bekannt ist. Zu einer klaren quantitativen Bestätigung der Theorie gelangten dann

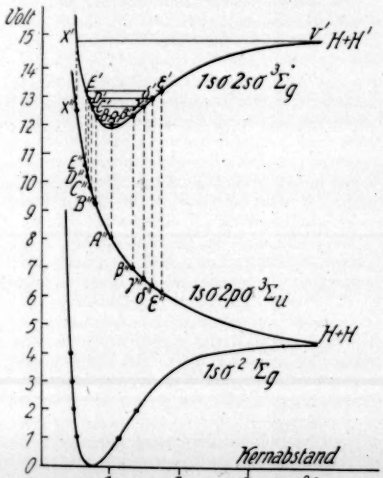

Fig. 5. Potentialkurvenschema zur Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums (nach Finkelnburg und Weizel, 387).

Finkelnburg und Weizel (387) durch genauere Diskussion des Potentialkurvenverlaufs. In Fig. 5 sind die Potentialkurven des Singulettgrundterms und der beiden kombinierenden Tripletterme dargestellt, die stabilen Terme mittels der aus der Bandenanalyse gewonnenen Werte, der Abstoßungsterm nach einer gleich zu beschreibenden Methode konstruiert. Man ersieht aus der Figur, daß der langwellige Teil des Kontinuums zu den kernnahen Kurvenästen gehört ($X'X''$ = theoretische langwellige Grenze, Übergänge $E'E''$, $D'D''$ usw.), der kurzwelligste zu den kernfernen Teilen der Potentialkurven (Übergänge $\beta'\beta''$, $\gamma'\gamma''$, $\delta'\delta''$, $\varepsilon'\varepsilon''$ usw.). Aus dem Verlauf der oberen Potentialkurve folgt nun, daß die Anregungsspannung des Kontinuums im langwelligen Gebiet groß sein muß (Punkt E'), dann nach dem Violett zu bis zu einem Minimalwert (A') absinken und nach dem fernen Ultraviolett (β', γ', δ', ε') zu wieder ansteigen muß. Die Minimalanregungsspannung des Kontinuums muß dabei natürlich mit dem Termwert des $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms übereinstimmen, der aus der Bandenanalyse zu 11,84 Volt bekannt ist.

Finkelnburg und Weizel (387) maßen nun nach der Anregungsdispersionsmethode die Anregungsspannung an zehn Punkten des Spektrums zwischen 4400 und 2500 ÅE mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,04 Volt und fanden genau das erwartete Ergebnis. Die Anregungsspannung sinkt von ihrem Wert 12,6 Volt bei 4400 ÅE bis zu einem Minimalwert von 11,86 bei λ 3100 und steigt bis λ 2500 ÅE wieder auf 12,0 Volt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also ausgezeichnet. Da durch diese Messung jedem Punkt der oberen Potentialkurve eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet war, ließ sich durch Subtraktion der entsprechenden Voltwerte der zwischen E'' und γ'' liegende Teil der Abstoßungskurve quantitativ konstruieren.

Einen Versuch, die Intensitätsverteilung des Kontinuums durch Berechnung der Intensitäten der Einzelübergänge quantitativ zu bestimmen, hat Goldstein (400), (573) gemacht.

Eine interessante Notiz von ten Bruggencate (341) zieht das H_2-Kontinuum zur Erklärung des in gewissen galaktischen Nebeln beobachteten kontinuierlichen Spektrums heran. In den Spektren dieser Nebel, die durch das Licht von Zentralsternen angeregt werden, findet man vorherrschend das Balmerlinienspektrum, wenn die Zentralsterne sehr heiß sind (Spektralklassen O_{e5} bis B_0), während die von Sternen späterer Spektralklassen angeregten Nebel kontinuierliche Spektren emittieren. Bruggencate nimmt nun an, daß im ersten Fall der Wasserstoff der Nebel durch die starke ultraviolette Strahlung der heißen Zentralsterne ionisiert wird und bei der Wiedervereinigung der Ionen und Elektronen das Balmerspektrum emittiert wird, daß die Strahlung der kühleren Zentralsterne aber zu kräftiger Ionisation nicht mehr ausreicht, sondern Molekülbildung und Anregung des Kontinuums stattfindet. Eine Prüfung dieser Hypothese steht anscheinend noch aus. Sie müßte sich erstrecken einmal auf die Frage, ob bei den sehr geringen Gasdrucken in diesen Nebeln die Wiedervereinigung genügend häufig stattfindet, ferner wie es mit dem Dissoziationsgrad der Nebelmaterie steht und endlich darauf, ob die Intensitätsverteilung des fraglichen Kontinuums der des H_2-Kontinuums gleicht.

Experimentelle Arbeiten sind, teils mit, teils ohne Berücksichtigung der theoretischen Erkenntnisse, auch in der letzten Zeit noch zahlreich über das H_2-Kontinuum erschienen. Sie beschränken sich meist [Chalonge und Mitarbeiter (I, 313), (314), (II, 345), (346), (347), (348), (350), (363), Hukumoto (423), (424), (436)] auf die Untersuchung der Intensitätsänderungen des Kontinuums gegenüber den verschiedenen Bandensystemen und innerhalb des Kontinuums selbst bei Änderung der Anregungsbedingungen und gehen jedenfalls grundsätzlich nicht über die schon in Bericht I erwähnten Erkenntnisse hinaus, die jetzt aus der Theorie leicht zu verstehen sind. Neu dagegen ist die spektralphotometrische Ausmessung der Energieverteilung im H_2-Kontinuum, die Hukumoto (419), (422), (425) im Gebiet 4500–2500 ÅE im Anschluß an das von Wyneken (I, 311) gemessene Unterwasserfunkenspektrum sowie an eine Wolframlampe ausgeführt hat. Hukumoto findet dabei einen gegenüber dem Unterwasserfunken noch viel steileren Anstieg der Intensität nach dem Ultraviolett zu und ein Maximum bei etwa 2500 ÅE. Er weist dabei (425) besonders auf die Ähnlichkeit beider Spektren im sichtbaren Gebiet und ihre grundsätzliche Verschiedenheit vom Spektrum eines schwarzen Strahlers hin.

Als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett ist das H_2-Kontinuum in steigendem Maße verwendet worden. Über die günstigste Röhrenkonstruktion gehen die Ansichten dabei immer noch auseinander. Die alte Konstruktion von Bay und Steiner (I, 21) ist von den Autoren selbst (334) verbessert und von Lawrence und Edlefson (468) sowie Urey, Murphey und Duncan (534) auf höchste Leistung (5 Kilowatt) durchkonstruiert worden (s. auch 577).

Außer dem hier besprochenen H_2-Kontinuum emittiert der Wasserstoff noch eine Anzahl weiterer Kontinua. Abgesehen von den an die Seriengrenze sich anschließenden und den durch Verbreiterung der Atomlinien entstehenden Kontinua ist es namentlich ein anscheinend selbständiges, über das ganze sichtbare Gebiet sich erstreckendes Kontinuum, das von Bay, Finkelnburg und Steiner (333) bei Stromstößen hoher Stromdichte in Wasserstoff von geringem Druck gefunden worden ist und seinen Anregungsbedingungen nach dem H_2^+- oder einem doppelt angeregten H_2-Molekül zugeschrieben werden muß.

b) Helium. Das Heliummolekül He_2 emittiert zwei kontinuierliche Spektren, die beide Übergänge zu unstabilen Termen darstellen.

Das erste Kontinuum, das oft beobachtet, aber nie besonders untersucht worden ist, reicht (548) bei mäßiger Intensität vom Sichtbaren bis ins Ultraviolett. Da aus der Zusammenführung eines normalen und eines verschieden angeregten He-Atoms außer den empirisch bekannten stabilen auch jeweils ein oder mehrere unstabile Molekülterme entstehen, ist an Abstoßungskurven im He_2-Potentialkurvenschema kein Mangel, und das große He_2-Kontinuum muß als Überlagerung verschiedener Kontinua, die den Übergängen zu den verschiedenen Abstoßungskurven der angeregten He_2-Zustände entsprechen, aufgefaßt werden.

Außer diesem großen Kontinuum besitzt das He_2-Molekül nach Hopfield (416), (417) noch ein sehr intensives, im fernen Ultraviolett zwischen 500 und 1100 ÅE liegendes Kontinuum, das eine Art Analogon zum Wasserstoffkontinuum ist und den Übergang zu dem unstabilen Singulettgrundterm des Heliummoleküls darstellt. Für die Experimentaltechnik ist es von großer Wichtigkeit, da es das einzige in diesem Gebiet bekannte Kontinuum ist, das als Lichtquelle für Absorptionsversuche im Vakuumspektrographen verwandt werden kann.

Mit der Deutung der Heliumkontinua stimmt überein der Befund, daß ihre Anregungsbedingungen im wesentlichen die gleichen sind wie die der He_2-Banden. Townsend und Pakkala (527) haben die Anregungsbedingungen der Heliumspektren kürzlich von neuem untersucht, während Nickerson (489) die Stromstärkeabhängigkeit des fernen Kontinuums untersucht hat und angibt, daß seine Intensität linear von der Stromstärke abhänge, während die der Banden quadratisch mit der Stromstärke geht. Da letzteres nach dem Anregungsmechanismus der He_2-Banden zu erwarten war, ist die lineare Stromstärkeabhängigkeit des Kontinuums, falls sie gesichert ist, nicht ganz verständlich.

c) Die Halogenwasserstoffe. Die im Ultraviolett liegenden kontinuierlichen Absorptionsspektren der Halogenwasserstoffe wurden schon von Bonhoeffer und Steiner (I, 38) richtig als Anzeichen primärer photochemischer Dissoziation gedeutet. Durch die Anregung tritt eine solche Bindungslockerung ein, daß die Gleichgewichtskernabstände der angeregten Halogenwasserstoffmoleküle wesentlich größere Werte besitzen als die der normalen. Nach dem Franck-Condonschen Prinzip finden daher die Übergänge in das kontinuierliche Termgebiet der angeregten Elektronenzustände (Fall II der Absorptionskontinua) und damit Dissoziation statt. Daß im Gegensatz zu den Halogenmolekülen (s. Bericht I, S. 7) überhaupt keine Banden beobachtet werden, beruht auf der sehr viel stärkeren gegenseitigen Verlagerung der Potentialkurven, infolge der Übergänge vom

Grundzustand in das diskontinuierliche Termgebiet der angeregten Zustände praktisch verboten sind.

Lange ungeklärt war die Frage, ob der angeregte Elektronenzustand der Halogenwasserstoffe in normale Atome dissoziiert oder nicht. Ein quantitativer Vergleich der chemischen Dissoziationsenergie mit der Energie der langwelligen Grenze der Kontinua scheiterte zunächst, weil diese stark druckabhängig sind. Deshalb hat kürzlich Datta (369) die Extinktionskoeffizienten des *HBr* und *HJ* quantitativ bestimmt und ihr Verschwinden bei 3260 bzw. 4040 ÅE festgestellt. Dies sind also die wirklichen langwelligen Grenzen der Kontinua, und die ihnen entsprechenden Energien von 3,80 und 3,06 Volt stimmen mit den chemischen Dissoziationsenergien 3,81 und 3,09 Volt so erstaunlich genau überein, daß die Dissoziation des oberen Zustands in normale Atome damit sichergestellt scheint. Die Halogenwasserstoffe entsprechen also darin den gleich zu besprechenden Alkalihalogeniden.

Über kontinuierliche Emissionsspektren in den Flammen der Halogenwasserstoffe berichten Urey und Bates (533). Da die kurzwelligen Grenzen der Kontinua ungefähr mit den kurzwelligen Grenzen der Absorptionsspektren der Halogenmoleküle übereinstimmen, deuten die Autoren die Kontinua als Halogenrekombinationsspektren (Fall IV der Emissionskontinua) nach der Formel

$$X + X' = X_2 + h\nu,$$

wobei X' ein metastabiles Halogenatom bezeichnet. Daß unter den vorliegenden Bedingungen genügend Zusammenstöße stattfinden, wird rechnerisch nachgewiesen.

Ein welliges Emissionskontinuum des Bromwasserstoffs finden Weizel, Wolff und Binkele (549) in einer Wechselstromentladung in *HBr*. Sie deuten das zwischen 3900 und 2500 ÅE liegende Kontinuum, von dem eine Photometerkurve der Arbeit beigefügt ist, als Übergang von einem stabilen zu einem ziemlich horizontal verlaufenden unstabilen Term (Fall III der Emissionskontinua). Aus den Intensitätswellen ergibt sich die Größe der Schwingungsquanten des oberen Zustands zu etwa 2000 cm^{-1}, was auf neutrales *HBr* als Träger schließen läßt (der untere Zustand wäre dann auch ein angeregter *HBr*-Zustand, da der Grundzustand des *HBr* stabil ist), doch kommt auch HBr^+ als Träger in Frage, da die Anregungsbedingungen die gleichen sind wie die der HCl^+-Banden.

d) Die Alkalihalogenide. Von den Dämpfen der Alkalihalogenide waren bis vor kurzem nur kontinuierliche Absorptionsspektren mit gelegentlichen Intensitätsfluktuationen bekannt; Emissionsspektren fehlten überhaupt. Beide Tatsachen führten zu dem Schluß, daß stabile angeregte Elektronenzustände nicht existieren. Über den Verlauf der Potentialkurven ließ sich aber aus den Absorptionsspektren, die von Müller (I, 197), Franck, Kuhn und Rollefson (I, 85), Sommermeyer (I, 254) und Schmidt-Ott (514) untersucht und gedeutet worden sind, doch Einiges ermitteln, und diese Schlüsse werden bestätigt durch Untersuchungen von Beutler und Levi (336), von denen auch Emissionsspektren gefunden wurden. Fig. 6

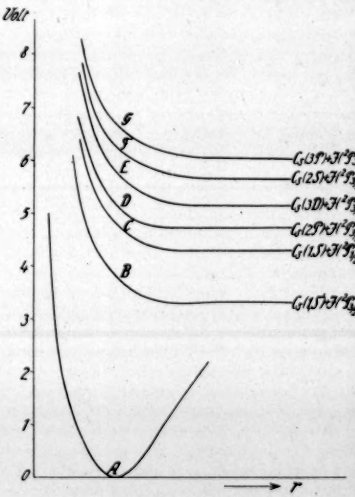

Fig. 6. Potentialkurvenschema der Alkalihalogenide (*CsI*) (nach Schmidt-Ott, 514).

zeigt das nach den Angaben von Schmidt-Ott gezeichnete Potentialkurvenschema des Cäsiumjodids *CsJ*.

Beobachtet werden bei allen Alkalihalogeniden kontinuierliche Absorptionsspektren mit mehreren Maxima im Gebiet 4000–1800 ÅE. Nach Sommermeyer (I, 254) dehnt sich bei Temperaturerhöhung des absorbierenden Dampfes die Absorption nach langen Wellen zu aus, wobei an der langwelligen Grenze Intensitätsfluktuationen sichtbar werden. Da die größten, in den einzelnen Spektren auftretenden Wellenzahldifferenzen (140–280 cm^{-1} bei den verschiedenen Alkalihalogeniden) bis auf wenige Prozent

mit den aus der Theorie von Born und Heisenberg (339) berechneten übereinstimmen und da die Fluktuationen nach langen Wellen zu konvergieren, deutet Sommermeyer die Wellenzahldifferenzen als Schwingungsquanten des Grundzustands. Die Fluktuationen sind dann die Übergänge von den bei steigender Temperatur angeregten Schwingungszuständen des Grundterms (kernferner Ast) zu der hier fast horizontal verlaufenden Potentialkurve des ersten angeregten Elektronenzustands (Fall III der Absorptionskontinua). Daß gelegentlich statt des horizontalen Verlaufs der oberen Kurve auch Potentialminima sehr kleiner Dissoziationsenergie vorkommen, zeigt die Mitteilung von Beutler und Levi (336), die in einer Gleichstromentladung sowie bei Chemilumineszenz (Alkali-Halogen-Reaktion) diffuse Emissionsbanden gefunden haben. Da der Verlauf der Potentialkurve des angeregten Zustands durch die Polarisierbarkeit des Alkali- und des Halogenatoms bestimmt ist, ist ein etwas verschiedener Verlauf für leichte und schwere Moleküle zu erwarten [s. London (473)]. Tatsächlich findet Sommermeyer bei den leichtesten Alkalihalogeniden (geringste Polarisierbarkeit) *NaCl*, *KBr* und *NaBr* keine Fluktuationen und nimmt an, daß hier bei den fraglichen Kernabständen die Kurve des angeregten Zustands schon zu stark geneigt ist, während z. B. beim *RbCl* die Übergänge von den untersten Schwingungszuständen noch ein Kontinuum ergeben, die von den höheren, kernferneren aber bereits Fluktuationen. Hierbei ist also das größte beobachtete Schwingungsquant nicht das Grundschwingungsquant, sondern ein höheres, und das erklärt die bei *RbCl* beobachtete Abweichung zwischen berechnetem und größtem beobachteten Schwingungsquant. In den Fällen, in denen eine gut definierte kurzwellige Grenze der Fluktuationen auftritt, nimmt Sommermeyer deren Energie als Dissoziationsenergie des ersten angeregten Zustands an, und da diese Dissoziationsenergie leidlich gut mit den chemischen Dissoziationsenergien übereinstimmt, schließt er, daß der erste angeregte Elektronenzustand der Alkalihalogenide in normale Atome dissoziiert. Die Sommermeyersche Bestimmung der Dissoziationsenergie ist nun nur streng richtig, wenn die kurzwelligste Fluktuation den Übergang vom Minimum der Grundzustandskurve zu dem horizontalen Teil der oberen Potentialkurve darstellt. In den meisten Fällen wird man aber (s. Fig. 6) als kurzwelligste Fluktuation den Übergang von einem höheren Schwingungsquant des Grundterms aus beobachten und die Dissoziationsenergie demgemäß zu klein annehmen. Dies zeigt deutlich die Zusammenstellung Tabelle I. Beutler und Levi bestätigen das direkt durch Berechnung der Schwingungszustände des Grundterms, bei denen die Bandenabsorption beginnt.

Tabelle I.
Dissoziationsenergien der Alkalihalogenide in Volt.

	CsJ	*RbJ*	*KJ*	*NaJ*	*CsBr*	*KBr*	*RbCl*
Chemisch....	3,2	3,9	3,6	3,0	4,4	4,3	5,2
Nach Sommermeyer	3,35	3,32	3,33	3,06	3,88	3,81	3,95

Die Zuordnung des ersten Absorptionsmaximums zu einem in zwei normale Atome dissoziierenden Elektronenterm erhält eine Stütze durch die Untersuchung der kurzwelligeren Maxima. Hier haben Franck, Kuhn und Rollefson (I, 85) und namentlich Schmidt-Ott (514) bei seiner weiter ins Ultraviolett ausgedehnten Untersuchung gefunden, daß der Abstand des ersten und zweiten Maximums in Wellenzahlen ausgedrückt bei den drei untersuchten Jodiden bis auf 5 Proz. dem Dublettabstand des Jodatoms $^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}} = 7600\ \mathrm{cm}^{-1}$ gleich ist, bei den drei untersuchten Bromiden bis auf etwa 15 Proz. dem $3700\ \mathrm{cm}^{-1}$ betragenden Dublettabstand des Bromatoms. Bei den Chloriden fehlt das zweite Maximum, d. h. es scheint mit dem ersten zusammenzufallen, da der Dublettabstand des Chlors nur $880\ \mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Die zweiten Absorptionsmaxima der Alkalihalogenide entsprechen also Übergängen vom Grundzustand zu einem zweiten unstabilen angeregten Elektronenterm (A–C), der in ein normales Alkali- und ein angeregtes Halogenatom dissoziiert. Aus der Übereinstimmung der Abstände der Maxima mit den Atomtermdifferenzen schließt Schmidt-Ott, daß die Potentialkurven der angeregten Elektronenterme ziemlich gut parallel laufen, da andernfalls die Energiedifferenzen C–B nicht so gut mit den Atomtermdifferenzen übereinstimmen könnten.

In analoger Weise lassen sich nach Schmidt-Ott (514) die Abstände der kurzwelligeren Maxima von dem ersten, also die Energiedifferenzen BD, BE, BF, BG als Atomtermdifferenzen der Alkaliatome identifizieren. Bei Absorption der den 3., 4., 5. Maxima entsprechenden Wellenlängen dissoziieren die Alkalihalogenide also in ein normales Halogen- und ein angeregtes Alkaliatom. Die Übereinstimmung der gefundenen Energiedifferenzen mit den Atomtermdifferenzen ersieht man aus den beiden letzten Spalten der Tabelle II, in der die gesamten Ergebnisse zusammengestellt sind. Ist auch die Übereinstimmung infolge der Flachheit der einzelnen Maxima und des wohl doch etwas verschiedenen Verlaufs der oberen Potentialkurven

Tabelle II.
Die Alkalihalogenidkontinua und ihre Deutung.

	Maximum		Zuordnung	Abstände der Maxima		Atomtermdifferenz	
	Nr.	λ in ÅE		Nr.	cm^{-1}	cm^{-1}	Deutung
CsJ	1	3240	$Cs + J$				
	2	2580	$Cs + J'$	1–2	7900	7600	$J\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
	3	2395	$Cs' + J$	1–3	10900	11450	$Cs\ 2P - 1S$
	4	2125	$Cs' + J$	1–4	16200	14550	$Cs\ 3D - 1S$
	5	1990	$Cs' + J$	1–5	19400	18550	$Cs\ 2S - 1S$
	6	1850	$Cs' + J$	1–6	23200	21850	$Cs\ 3P - 1S$
CsBr	1	2750	$Cs + Br$				
	2	2540	$Cs + Br'$	1–2	3000	3700	$Br\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
CsCl	1	2740	$Cs + Cl(Cl')$				
	3	1940	$Cs' + Cl$	1–3	11000	11450	$Cs\ 2P - 1S$
RbJ	1	3240	$Rb + J$				
	2	2580	$Rb + J'$	1–2	8000	7600	$J\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
	3	2380	$Rb' + J$	1–3	11200	12700	$Rb\ 2P - 1S$
RbBr	1	2800	$Rb + Br$				
	2	2580	$Rb + Br'$	1–2	3000	3700	$Br\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
NaJ	1	3240	$Na + J$				
	2	2580	$Na + J'$	1–2	8000	7600	$J\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$
	3	2120	$Na' + J$	1–3	16300	16950	$Na\ 2P - 1S$
NaBr	1	2750	$Na + Br$				
	2	2500	$Na + Br'$	1–2	3600	3700	$Br\,^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$

nicht immer hervorragend, so zeigt Tabelle II doch, daß die Absorptionsmaxima aller untersuchten Alkalihalogenide sich zwanglos in der geschilderten Weise deuten lassen. Nimmt man hinzu, daß die Deutung der ersten Maxima noch durch Fluoreszenzversuche bestätigt worden ist, so gewinnt die Deutung trotz des zunächst etwas unwahrscheinlich anmutenden Potentialkurvenverlaufs stark an Überzeugungskraft.

Von den Potentialkurven der angeregten Elektronenzustände sind uns also bekannt erstens die Punkte *B, C, D, E, F, G* durch die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima, ferner die Dissoziationsenergien der einzelnen Terme und endlich wegen des Auftretens der Fluktuationen die Tatsache, daß der über dem kernfernen Ast der Grundzustandskurve liegende Teil der ersten oberen Potentialkurve annähernd horizontal verläuft, ja bei manchen Alkalihalogeniden sogar ein schwaches Minimum besitzt. Das für *CsJ* in Fig. 6 gezeichnete Potentialkurvenschema ergibt sich aus diesen Angaben ziemlich zwanglos.

e) Die Halogenmoleküle. Die verschiedenen, in den Molekülspektren der Halogene Cl_2, Br_2, J_2, *JCl*, *JBr* und *BrCl* in Absorption und Emission auftretenden Kontinua sind in letzter Zeit eingehend untersucht worden. Die Deutung mancher Emissionskontinua (s. Bericht I, S. 6) ist noch unklar, während die Absorptionskontinua als Übergänge zu Abstoßungskurven bzw. den kernnahen Abstoßungsästen der Potentialkurven angeregter Zustände verständlich sind (Fälle I und II der Absorptionskontinua). Da aber die Halogenkontinua und die aus ihnen folgenden Potentialkurven zusammen mit den auftretenden Bandenspektren in einem soeben in dieser Zeitschrift erschienenen Bericht[1]) von W. Weizel ausführlichst behandelt werden, sei hier darauf verzichtet und auf Weizels Bericht verwiesen. Die neueren Originalarbeiten über die Halogenkontinua siehe Literaturverzeichnis (337), (340), (361), (362), (363), (397), (398), (405), (517), (520).

f) Das „Borsäure"-Spektrum. Ein von 6400–3700 ÅE reichendes welliges Emissionskontinuum mit Maximum im Grünen tritt, wie in allen älteren und neueren Arbeiten über die Borspektren zu finden ist, stets in den Spektren der mit Borsäure beschickten Flammen oder Bogenentladungen sowie in der Bunsenflamme auf. Daß das Spektrum wirklich kontinuierlich ist, zeigte Scheib (512) durch Untersuchung bei großer Dispersion. Der Träger dieses meist als Borsäurespektrum bezeichneten Kontinuums ist noch nicht festgestellt. Da das Spektrum aber auch im Bogen intensiv auftritt, kommt ein mehratomiges Molekül wohl kaum in Frage, sondern ein zweiatomiges, und hier liegt wegen der wellenförmigen Struktur die Deutung als Fall III der Emissionskontinua am nächsten.

1) W. Weizel, Physik. Zeitschr. **34**, 425, 1933.

Gerade bei Abschluß dieses Berichts erschien eine Arbeit von Walles (540), der aus einer Diskussion der auffallenden Wellenlängenübereinstimmung zwischen den Maxima des Borsäurespektrums und den diffusen Absorptionsbanden des Ozons [sog. Chappuisbanden nach Wulf (566)] die Identität beider Spektren herleiten will und seine Ansicht durch den Versuch stützt, daß das Borsäurespektrum im Bogen nur in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erscheint. Abgesehen davon, daß bei der geringen Meßgenauigkeit diffuser Banden die Übereinstimmung eine zufällige sein kann, müßte die Frage der Ozonbildung genauer untersucht werden, was Walles nicht tut. Nimmt man die Möglichkeit der Ozonbildung im Bogen ruhig an, so ist doch gar nicht einzusehen, wie solches in der Borätherflamme, die das Spektrum intensiv zeigt, entstehen soll. Der Versuch von Walles, daß das Spektrum nur in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erscheint, läßt dagegen an *BO* als Träger denken, zumal bei völliger Abwesenheit von Bor das Spektrum bisher nicht gefunden worden ist.

Noch ungedeutet sind zwei kontinuierliche Emissionsspektren des Natriums im blau, die Bartels (332) in einer *Na*-Vakuumbogenentladung gefunden hat.

4. Kontinuierliche Spektren mehratomiger Moleküle.

a) Deutung und Zuordnung zu bestimmten Dissoziations-Prozessen. Bis vor kurzem erschien die Deutung der kontinuierlichen Absorptionsspektren mehratomiger Moleküle ziemlich aussichtslos, stellten sich doch schon der Deutung ihrer diskontinuierlichen Bandenspektren fast unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg. In der letzten Zeit hat sich aber gezeigt, daß durch vorsichtige Übertragung der an den zweiatomigen Molekülen gewonnenen Erfahrungen die Deutung zahlreicher Kontinua auch mehratomiger Moleküle und damit ein spektroskopisches Studium des photochemischen Zerfalls solcher Moleküle möglich ist.

Es wird sich dabei stets darum handeln, beobachtete Absorptionskontinua bestimmten Dissoziationsvorgängen zuzuordnen in ähnlicher Weise, wie das etwa bei den zweiatomigen Alkalihalogeniden geschehen ist. Wichtig ist deshalb zunächst die Feststellung, daß das beobachtete Spektrum wirklich kontinuierlich ist und nicht ein unaufgelöstes Bandenspektrum darstellt, eine Möglichkeit, die bei mehratomigen Molekülen wegen der zu erwartenden Häufung der Linien stets bedacht werden muß.

Bei der Zuordnung der meist ohne Banden auftretenden Kontinua ist nun folgendes zu beachten. Die Dissoziationsenergie ist ja gleich der Frequenz der langwelligen Grenze jedes Kontinuums (Grenze Banden-Kontinuum), und diese ist meist gar nicht oder nur sehr ungenau festzustellen. Treten nun aber in einem Spektrum Absorptionsmaxima auf, so läßt sich aus der Breite der Maxima ein Schluß auf den ungefähren Abstand des Absorptionsmaximums von der Dissoziationsgrenze ziehen, wie Finkelnburg, Schumacher und Stieger (388) durch Übertragung der Potentialkurvenvorstellung auf die Untersuchung des Zerfalls mehratomiger Moleküle gezeigt haben. Sind die angeregten Elektronenzustände unstabil (andernfalls lassen sich aus Emissions- oder Fluoreszenzbeobachtungen Schlüsse ziehen, ähnlich wie wir es beim Hg_2 sehen werden), so ergeben (388) schmale, scharfe Absorptionsmaxima Energiewerte, die nur knapp über der betreffenden Dissoziationsenergie liegen, während für breite, flache Maxima diese Differenz bis zu 1 Volt betragen kann.

In allen Fällen, in denen nicht durch die Schärfe der Absorptionsmaxima oder durch deutlich feststellbare langwellige Grenzen der Absorptionskontinua die Zuordnung eines Kontinuums zu einem bestimmten Dissoziationsprozeß quantitativ prüfbar ist, muß die Zuordnung durch andere Untersuchungen, Feststellung der Fluoreszenz der Dissoziationsprodukte oder durch deren chemische Ermittlung gesichert werden.

Die bisher gedeuteten Kontinua mehratomiger Moleküle sind zum überwiegenden Teil solche von Halogenverbindungen, wohl weil deren Absorptionsspektren im günstig erreichbaren sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich liegen.

b) Das Chlormonoxyd (Cl_2O). Das Chlormonoxyd ist wohl das bestbekannte kontinuierliche Spektrum eines mehratomigen Moleküls. Es ist von Finkelnburg, Schumacher und Stieger (388) spektroskopisch und photochemisch untersucht worden. Das zwischen 6700 und 2200 ÅE liegende kontinuierliche Absorptionsspektrum besitzt ein scharfes schmales Maximum bei 6250 ÅE, zwei breitere bei 5300 und 4100 und ein äußerst hohes und breites Maximum bei 2560 ÅE. Das erste, steile Maximum entspricht der Dissoziation

$$Cl_2O \rightarrow ClO + Cl,$$

für die aus der Bildungswärme des Cl_2O und den Dissoziationsenergien des O_2, Cl_2 und ClO sich $1{,}9 \pm 0{,}2$ Volt errechnen lassen, während die Energie des ersten Maximums 1,98 Volt beträgt. Ob das *Cl*-Atom hierbei angeregt ist oder nicht,

läßt sich wegen der kleinen Anregungsenergie von 0,1 Volt nicht entscheiden. Die beiden folgenden Maxima bei 2,3 und 3,0 Volt entsprechen dem gleichen Dissoziationsprozeß, aber mit Anregung eines der Dissoziationsprodukte. Da höhere Anregungsstufen weder beim *Cl* noch beim *ClO* bekannt sind, läßt sich nichts Sicheres aussagen, doch scheint die Anregung des *ClO* wahrscheinlicher. Das letzte, intensivste Maximum endlich wird einer Dissoziation in drei Atome

$$Cl_2O \rightarrow Cl + Cl + O$$

zugeordnet, die 4,0 Volt erfordert, während das breite Maximum, wie (388) gezeigt wird, mit 4,8 Volt gerade um den für ein so breites Maximum aus der Potentialkurvendarstellung folgenden Betrag kurzwelliger liegt. Die gleichzeitig durchgeführte Untersuchung des photochemischen Zerfalls des Cl_2O bestätigte diese spektroskopischen Schlüsse, indem sich im Gebiet 4360–3130 ÅE die gefundene Quantenausbeute nur durch den Primärprozeß

$$Cl_2O \rightarrow ClO + Cl$$

deuten ließ. Inzwischen sind von Schumacher und Townend (516) die Versuche mit der Wellenlänge 2537 ÅE fortgeführt worden und haben dort, wie zu erwarten, eine andere Quantenausbeute ergeben, die sich durch den Primärprozeß

$$Cl_2O \rightarrow Cl + Cl + O$$

darstellen läßt. Die spektroskopische Deutung des Kontinuums wird also durch diese photochemischen Untersuchungen bestätigt.

c) Die Halogenide des *Hg*, *Zn* und *Cd*. In den Dämpfen der Metallhalogenide HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$ und der entsprechenden Zink- und Cadmiumverbindungen treten in Absorption und Emission neben Banden auch zahlreiche Kontinua auf, die von Wieland (550), (551), (552) und Butkow (344) eingehend untersucht und in Absorption auch gedeutet worden sind. Eine Übersicht über die Maxima der gefundenen Absorptionskontinua gibt Tabelle III.

Tabelle III.

Absorptionsmaxima einiger dreiatomiger Metallhalogenide in ÅE.

	HgJ_2	$HgBr_2$	$HgCl_2$	CdJ_2
a)	2660	2240	(1850)	2610
b)	2240	1850	1810	2205
c)	1920	(1700)	(1600)	2025
d)	1730	1600	1500	
e)	etwa 1600			

Bei $HgBr_2$ findet Butkow (344) noch ein Absorptionsgebiet mit Maximum bei 2100 ÅE, das von Wieland (552) aber nicht gefunden werden konnte.

Da bei HgJ_2 und CdJ_2 der Abstand der beiden ersten Maxima ziemlich gut mit dem Dublettabstand des Jodatoms übereinstimmt und der Abstand des bei Wieland fehlenden zweiten $HgBr_2$-Kontinuums vom ersten etwa dem Dublettabstand des Broms entspricht, deutete Butkow die Kontinua *a* als Dissoziation in normale Dissoziationsprodukte gemäß Gleichung

$$HgX_2 \rightarrow HgX + X,$$

während bei der durch das zweite Maximum angezeigten Dissoziation jeweils das Halogenatom im angeregten $^2P_{\frac{1}{2}}$-Zustand sein sollte. In sehr schöner Weise untersuchte nun Wieland zur Prüfung dieser Zuordnungen auch die Fluoreszenz der Dämpfe und fand, daß bei Einstrahlung im Gebiet der Kontinua *a* keine Fluoreszenz auftrat, während er bei Einstrahlung im Gebiet eines der kurzwelligeren Maxima stets Bandenfluoreszenz beobachtete. Jedem Absorptionsmaximum entsprach dabei ein besonderes Fluoreszenzbandenspektrum, das seiner Struktur nach einem zweiatomigen Molekül zugehörte. Die Quecksilberhalogenide zerfallen also bei Einstrahlung eines der kurzwelligeren Maxima gemäß der Gleichung

$$HgX_2 + h\nu_1 \rightarrow HgX' + X$$

mit der darauffolgenden Fluoreszenzemission

$$HgX' \rightarrow HgX + h\nu_2,$$

wobei ersichtlich die Differenz $h\nu_1 - h\nu_2$ eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie in normale Dissoziationsprodukte

$$HgX_2 \rightarrow HgX + X$$

darstellt. Aus der rohen Kantenanalyse der den Dissoziationsprodukten HgX' zugeschriebenen Fluoreszenzspektren ergab sich als unterer Term mit großer Wahrscheinlichkeit jeweils der HgX-Grundzustand, während die oberen Zustände angeregte Elektronenzustände des HgX darstellen. Damit ist gezeigt, daß die Absorptionsmaxima *b*, *c*, *d*, der dreiatomigen Quecksilberhalogenide einen Zerfall in normale Halogenatome und angeregte zweiatomige Quecksilberhalogenide anzeigen. Gegenüber dieser klaren Schlußweise verliert die Butkowsche Deutung trotz der bei HgJ_2 und CdJ_2 guten Übereinstimmung stark an Wahrscheinlichkeit. Die ersten Maxima (*a*), die nicht von Fluoreszenz begleitet sind, deutet Wieland als Zerfall in normale zweiatomige Halogenide und je ein metastabiles Halogenatom gemäß

$$HgX_2 \rightarrow HgX + X'(^2P_{\frac{1}{2}}).$$

Das analog gebaute CdJ_2-Spektrum deutet Wieland unter Ablehnung der Butkowschen Deutung in entsprechender Weise.

d) H_2O und CO_2. Kontinuierliche Absorptionsspektren des H_2O und des CO_2 findet im äußersten Ultraviolett bei Untersuchungen mit dem Heliumkontinuum Henning (407) neben scharfen und prädissoziierten Banden. Bei H_2O finden sich in dem untersuchten Gebiet zwei kontinuierliche Absorptionsspektren, deren langwellige Grenzen bei 1000 ÅE (12,4 Volt) und 745 ÅE (16,5 Volt) liegen. Das erste Kontinuum wird von Henning als Ionisationskontinuum ($H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$) gedeutet, weil die Energie von 12,4 Volt mit der durch Elektronenstoß gefundenen Ionisierungsspannung von $12{,}7 \pm 0{,}4$ Volt gut übereinstimmt. Das zweite Kontinuum wird als „zweite Ionisierungsstufe" gedeutet, weil bei $16{,}0 \pm 0{,}7$ Volt bei Elektronenstoß eine starke Zunahme der gebildeten Ionen festgestellt wurde. Neben diesen Ionisationskontinua werden bei H_2O noch zwei Serien prädissoziierter Banden gefunden, die der Dissoziation in verschiedene angeregte Produkte entsprechen sollen. Stimmt Hennings Deutung, die bisher nur durch die Übereinstimmung der Energiewerte veranlaßt scheint, so wären damit zum erstenmal intensive Ionisationskontinua bei Molekülen gefunden. Trotz Hennings Angabe, daß die Zuordnung der Kontinua zu Dissoziationsprozessen sehr unwahrscheinlich sei, möchte Verf. einer solchen Deutung so lange den Vorzug geben, wie die andere Deutung nicht eindeutig gesichert erscheint.

Im Gegensatz zu H_2O findet Henning in der Gegend der Ionisationsspannung des CO_2 kein Kontinuum. Ein Kontinuum mit langwelliger Grenze bei 1025 ÅE wird im Gegensatz zu der Deutung der H_2O-Kontinua als Dissoziationskontinuum dem Prozeß

$$CO_2 \rightarrow CO' + O$$

zugeschrieben, der 11,5 Volt erfordern soll, während das Kontinuum bei 12,0 Volt beginnt. Daß die Deutung der H_2O- und CO_2-Kontinua noch nicht gesichert ist, betont Henning (407) selbst. Durch genauere Untersuchung der diskontinuierlichen Emissions- und Absorptionsspektren wird sich die Deutung aber prüfen lassen.

Überlegungen über den Zusammenhang zwischen den Ultraviolettspektren des CO_2, H_2O, NO_2 und N_2O mit den Dissoziationsenergien dieser Moleküle bringt Kimura (438), (439).

e) Die Halogenderivate mehratomiger Moleküle. Verschiedentlich hat man versucht, durch Untersuchung der Absorptionsspektren einer Reihe verwandter Substanzen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Dissoziationswahrscheinlichkeit und der Lage der Kontinua festzustellen.

Tabelle IV.
Kontinuierliche Spektren der Halogenderivate des Methans.

Molekül	Grenze		Maximum	
	λ in ÅE	Volt	λ in ÅE	Volt
CH_3J	2952	4,2	2590	4,8
CH_2J_2	3342	3,7	3000	4,1
CHJ_3	(1590)	(7,8)		
CH_3Br	2415	5,1	1943	6,4
CH_2Br_2	2507	4,9	1689	7,3
$CHBr_3$	2863	4,3	1695	7,3
CBr_4	3500	3,5		
CH_3Cl	1995	6,2	1725?	7,2?
CH_2Cl_2	2090	5,9		
$CHCl_3$	2126	5,8		
CCl_4	2280	5,4		

Henrici (408) hat die Spektren von elf Halogenderivaten des Methans im Ultraviolett untersucht. Tabelle IV gibt die Grenzen und, soweit deutlich zu beobachten, die Maxima der gefundenen kontinuierlichen Absorptionsspektren. Die darin aufgeführten Kontinua der Methylhalogenide CH_3J, CH_3Br und CH_3Cl waren schon vorher von Herzberg und Scheibe (412) gefunden und als Dissoziation

$$CH_3X \rightarrow CH_3 + X$$

unter Mitteilung von viel kinetischer Energie und Anregung eines der Dissoziationsprodukte gedeutet worden. Bei CH_2J_2 findet Henrici außer dem in gleicher Weise (Abtrennung eines Jodatoms) zu deutenden ersten Maximum noch zwei weitere kurzwelligere, deren erstes den Zerfall

$$CH_2J_2 \rightarrow CH_2J' + J'$$

anzeigen soll, während beim letzten Maximum, weil es vom zweiten etwa 3000 cm^{-1} entfernt ist, noch eine CH-Schwingung angeregt werden soll. Bei CHJ_3 wurde wegen des sehr geringen Dampfdrucks nur das am stärksten absorbierende Kontinuum bei 1590 ÅE, nicht aber die langwelligeren gefunden. Bei den Brom- und Chlorderivaten treten nur flache, breite Kontinua auf, die die Feststellung und Deutung von Maxima unmöglich machen. Allgemein zeigt sich aber, daß die Absorption, also die Wahrscheinlichkeit der photochemischen Dissoziation, sich bei schrittweisem Ersatz von H-Atomen durch Halogenatome verstärkt und die Kontinua sich gleichzeitig nach längeren Wellen zu verschieben. Der gleiche Effekt tritt auf, wenn man bei konstanter Zahl der Halogenatome der Reihe nach Chlor-, Brom- und Jodatome substituiert, d. h. also mit steigendem Atomgewicht des Substituenten.

– Datta und Saha (370) haben die Absorptionsspektren der Reihe CCl_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$ und $TiCl_4$ bis herunter zu 2000 ÅE untersucht und Kontinua mit den langwelligen Grenzen 2400, 2800, 3280 und 3860 ÅE gefunden. Auch hier zeigt sich also das schon von Henrici (408) gefundene Gesetz, daß mit wachsendem Atomgewicht des Substituenten eine Verschiebung des Absorptionskontinuums nach langen Wellen, also eine Auflockerung des Moleküls, stattfindet. Bei CCl_4 und angenähert auch bei $SnCl_4$ beträgt nun nach Datta und Saha die Energie der Absorptionsgrenze ein Viertel der nach der Gleichung

$$C + 4Cl \rightarrow CCl_4 + E$$

zur vollständigen Dissoziation in fünf Atome erforderlichen Energie E, d. h. alle Cl-Atome wären annähernd gleich fest gebunden. Zur Prüfung der Frage, ob allgemein bei einem Molekül XCl_n die zur Abtrennung des ersten Cl-Atoms erforderliche Energie $1/n\,E$ beträgt, untersucht Deb (371) die Absorptionskontinua der Reihe $MgCl_2$, $AlCl_3$ und $SiCl_4$ sowie die entsprechenden Bromide und Jodide, findet die Regel aber nicht bestätigt.

Ganz kürzlich hat endlich Hukumoto (427) die Absorptionsspektren einer großen Zahl von Alkylhalogeniden untersucht und in dem mit dem Quarzspektrographen erreichbaren Bereich je ein breites Kontinuum ohne Begleitung von Banden gefunden, nur bei den Jodiden je zwei Maxima. Veröffentlicht sind bisher nur die Daten der Alkyljodide. Die Wellenlängen der ersten Maxima liegen alle mit nur kleinen unsystematischen Schwankungen in der Gegend von 2600 ÅE; die Abstände des zweiten vom ersten Maximum schwanken zwischen 5600 und 7800 cm^{-1}. Gedeutet werden die ersten Maxima als Dissoziation in angeregtes Jod ($^2P_{\frac{1}{2}}$) und normalen Alkylrest, während die Dissoziationsprodukte der dem zweiten Maximum entsprechenden Dissoziation nicht festzulegen sind. Nach der Größe der Differenz beider Maxima und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß diese bei den breiten Kontinua sicher nur sehr ungenau zu messen sind, könnte man diese Differenz aber eher noch als Jodanregung $^2P_{\frac{1}{2}} - {}^2P_{\frac{3}{2}}$ auffassen und entsprechend das erste Maximum der Dissoziation in normale Produkte, das zweite einer solchen in angeregtes Jod und normalen Alkylrest zuordnen. Für diese Deutung spricht noch, daß bei den Bromiden und Chloriden mit der kleineren Dublettaufspaltung der Halogene keine zweiten Maxima beobachtet worden sind, sondern nur je ein sehr breites und flaches. Eine genauere Untersuchung der Alkylhalogenide besonders auch im ferneren Ultraviolett ist aber zur Sicherung der Zuordnung unerläßlich.

f) SO_3. Im Spektrum des SO_3 findet Dutt (378) zwei Gebiete kontinuierlicher Absorption, und zwar eins zwischen 3300 und 2600 ÅE und ein zweites unterhalb 2300 ÅE. Die Kontinua werden der Dissoziation in $SO_2 + O\,(^3P)$ und $SO_2 + O\,(^1D)$ zugeschrieben. Dieser Schluß muß aber als sehr zweifelhaft gelten, da die langwellige Grenze des ersten Kontinuums dann, wie man leicht nachrechnet, bei λ 3600 statt bei 3300 ÅE liegen müßte.

Allgemein läßt sich sagen, daß zwar erst wenige Kontinua mehratomiger Moleküle einwandfrei gedeutet sind und die meisten andern Deutungen noch nicht genügend gesichert erscheinen, daß schon die bisherigen Untersuchungen aber deutlich zeigen, daß man bei systematischer Arbeit auch auf diesem zunächst allzu unübersichtlich erscheinenden Gebiet zu eindeutigen Aussagen kommen kann, die namentlich für die Photochemie von Wert sein werden.

5. Die Spektren von Polarisationsmolekülen.

Die als Fall VI der Molekülkontinua beschriebenen Spektren von ganz locker gebundenen sog. Polarisationsmolekülen werden meist in Emission beobachtet, weil die Konzentration dieser Moleküle nur selten zur Feststellung in Absorption ausreicht [s. aber (510)]. Beobachtet worden sind zwei Gruppen solcher Spektren, und zwar die der Polarisationsmoleküle Na_2, K_2 und Cs_2 sowie die schon im Bericht I, S. 14 beschriebenen Metalledelgasbanden, die zuerst in der Fluoreszenz von Quecksilberedelgasgemischen von Oldenberg (I, 211), (212), (213) und später in der positiven Säule elektrischer Entladungen von Krefft und Rompe (443), (444) beobachtet und von diesen sowie Kuhn und Oldenberg (459) untersucht und gedeutet worden sind. Diese Metalledelgasbanden, die in stromstarken Entladungen in Gemischen von Edelgasen und den Dämpfen der Metalle Quecksilber, Zink, Thallium, Indium, Natrium, Kalium und Rubidium als Begleiter aller intensiven Metallinien auftreten, bestehen aus einem auf der kurzwelligen Seite der Linie liegenden Teil mit meist scharfer kurzwelliger Grenze, der gelegentlich ein oder zwei ausgeprägte temperaturbeständige Maxima aufweist, deren Abstand die Deutung als Schwingungsquanten so unstabiler Moleküle ausschließt. Auf der langwelligen Seite der Metallinien endet das Kontinuum meist ohne scharfe Grenze und zeigt bei den Fluoreszenzversuchen bei niedriger Temperatur gelegentlich enge Intensitätsfluktuationen, die bei steigender Temperatur des Dampfs verschwinden und daher in Entladungen nicht beobachtet werden.

Die Deutung dieser Metalledelgasbanden sei an Hand der von Kuhn und Oldenberg (459)

stammenden Fig. 7 erklärt. Die Spektren werden unechten Molekülen zugeschrieben, die im Grundzustand in normale Atome, im angeregten Zustand in ein normales Edelgas- und ein angeregtes Metallatom dissoziieren und daher als Begleiter der Metallinien auftreten. Der Verlauf der Potentialkurven ist durch die Polarisationskräfte bedingt, deren Wirkung bei den normalen Quecksilberedelgasmolekülen klein ist, im oberen Zustand wegen der Wirkung des angeregten Metallatoms aber zur Ausbildung eines Minimums führen kann [s. London (473)]. Aus der Zusammenführung eines angeregten Hg-Atoms ($^3P_1$)

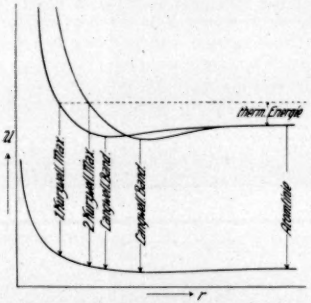

Fig. 7. Potentialkurvenschema zur Erklärung der Metall-Edelgas-Kontinua (nach Kuhn und Oldenberg, 459).

und eines normalen Edelgasatoms entstehen zwei Molekülzustände, während der Grundzustand einfach ist. Bei den Alkaliedelgasmolekülen kommt auch der umgekehrte Fall vor, daß der Grundzustand aufspaltet und flache Minima aufweist.

Die Emission der beobachteten Kontinua erfolgt nun nach Kuhn und Oldenberg im Stoß eines angeregten Metall- und eines normalen Edelgasatoms, wobei der Übergang je nach dem zufälligen Kernabstand von den verschiedenen Punkten der oberen Potentialkurven aus erfolgt. Die beobachteten Spektren hängen also vom gegenseitigen Verlauf der Potentialkurven ab. Die kurzwellige Struktur (ausgeprägte Maxima) ist durch die Aufspaltung des einen Terms verursacht. Findet zwischen einem angeregten Metallatom und zwei Edelgasatomen ein Dreierstoß statt, so kann durch Abführung der überschüssigen Energie ein angeregtes Molekül mit einer dem Minimum der oberen Kurve entsprechenden Energie entstehen, und nun muß ein langwelliges Band mit angedeuteter Schwingungsstruktur emittiert werden. Mit dieser Deutung stimmt überein, daß diese Struktur nur bei Wechselwirkung schwerer, stark polarisierbarer Atome (Hg-Argon, nicht Hg-Helium) auftritt und daß sie bei steigender Temperatur verschwindet.

Noch eine interessante Sondererscheinung muß erwähnt werden. In einer Hg-Argonentladung hat Kessel (437) zwei neue kontinuierliche Bänder bei 2365 und 2285 ÅE gefunden, deren Deutung von Finkelnburg (386) gegeben wurde. Die Banden sind als Übergänge von zwei aus den Atomtermen $Hg\,2\,^3P_2 + Ar\,1\,^1S$ entstehenden Molekültermen zum Grundzustand aufzufassen, wobei der Atomübergang verboten, eine Kombination zwischen den Molekültermen dagegen möglich ist. Nur von den Minima der Potentialkurven aus hat die Übergangswahrscheinlichkeit also einen nicht verschwindenden Wert; die diesen Übergängen entsprechenden Banden werden beobachtet, nicht dagegen der sonst besonders intensive Teil in unmittelbarer Nachbarschaft der Atomlinien.

In prinzipiell gleicher Weise wie die Metalledelgasbanden sind die von Kuhn (456), Rompe (510) und Wurm (567) beobachteten und gedeuteten, die Hauptserienlinien der Alkalien begleitenden schmalen kontinuierlichen Banden zu erklären. Aus zwei Dublettalkaliatomen entsteht ja außer dem echt homöopolar gebundenen Singulettmolekül, das der Träger der bekannten diskreten Bandensysteme der Alkalimoleküle ist, noch ein nur durch Polarisationskräfte gebundenes Triplettmolekül, dessen Dissoziationsenergie die Größenordnung 0,1 Volt besitzt. Infolge der annähernd gleichen Dissoziationsenergie im angeregten und im Grundzustand tritt an Stelle des ganzen Bandensystems ein schmales Band in nächster Nähe jeder Atomlinie auf, wobei die Lage auf der kurz- oder langwelligen Seite der Linie durch den relativen Verlauf der Potentialkurven der kombinierenden Terme bestimmt ist.

Daß Polarisationsbindung nicht nur zwischen Atomen, sondern auch zwischen Atomgruppen möglich ist, ist lange bekannt. Spektren solcher mehratomiger Polarisationsmoleküle dagegen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Es scheint aber, als müsse man die von McLennan, Smith und Wilhelm (471) beobachteten und kürzlich von Finkelnburg und Steiner (389) genauer untersuchten schmalen Absorptionskontinua, die im komprimierten und flüssigen Sauerstoff auftreten, wenigstens zum Teil als Spektren eines durch Polarisationsbindung zweier O_2-Moleküle entstehenden O_4-Moleküls auffassen.

6. Die Molekülspektren des Quecksilbers, Kadmiums und Zinks.

a) Die Quecksilberspektren. Über die Spektren des Quecksilberdampfs sind seit Abschluß des Berichts I etwa 50 Arbeiten erschienen,

durch die die Verhältnisse experimentell wie theoretisch so weitgehend geklärt sind, daß die Hg_2-Spektren jetzt geradezu als Musterbeispiel für alle Molekülkontinua unserer Fälle I, II, III, IV und VI betrachtet werden können. Darüber hinaus aber sind gerade die Quecksilberspektren das schönste Beispiel dafür, wie durch Kombination von Untersuchungen in Absorption, Emission und Fluoreszenz auch ein zuerst unentwirrbares Durcheinander von Spektren geklärt und an Hand eines Potentialkurvenschemas einleuchtend gedeutet werden kann.

Im Quecksilberdampf beobachtet man folgende verschiedenen Spektren:

1. Ein großes, nur in Emission auftretendes Kontinuum, das meist von 4000 bis 5300 ÅE reicht und bei 4850 ein Maximum besitzt.
2. Ein ebenfalls nur in Emission auftretendes Kontinuum zwischen 3000 und 3700 ÅE mit Maximum bei 3300 ÅE.
3. Einen Zug in Emission und Absorption auftretender diffuser Banden zwischen 2610 und 2950 ÅE („wing-Banden").
4. Einen Zug nur in Emission beobachteter Banden zwischen 2660 und 3015 ÅE („core-Banden").
5. Ein schwaches, nur in Emission beobachtetes Kontinuum bei 2650 ÅE, das sich anscheinend an die core-Banden anschließt.
6. Acht scharfe, nur in Emission auftretende Banden zwischen 2450 und 2494 ÅE.
7. Ein in Emission und Absorption beobachtetes kontinuierliches Band mit scharfer Kante bei 2540 ÅE.
8. Eine Gruppe von 30 ziemlich scharfen Banden zwischen 2311 und 2341 ÅE, die mit geringer Intensität in Emission und Absorption auftreten.
9. Eine Gruppe in Emission und Absorption beobachteter diffuser Banden zwischen 2100 und 2040 ÅE.
10. Ein kontinuierliches Band mit scharfer, kurzwelliger Grenze bei 1850 ÅE, in Emission und Absorption auftretend, begleitet von einem nur in Absorption auftretenden Band bei 1807 ÅE.
11. Ein in Emission und Absorption beobachtetes kontinuierliches Band bei 1690 ÅE.
12. Ein bisher nur in Absorption beobachtetes kontinuierliches Band bei 1403 ÅE.

Die Eigenschaften der Hg_2-Kontinua. Die allgemeinen Eigenschaften des großen Emissionskontinuums Nr. 1, das bei elektrischer Anregung jeder Art und besonders schön in Fluoreszenz auftritt, sind im Bericht I, S. 11/12 geschildert. Inzwischen sind eine Reihe wichtiger Einzeluntersuchungen ausgeführt worden.

Foote, Ruark und Chenault (391) stellen fest, daß bei geringem Hg-Dampfdruck das Kontinuum nur bei Zusatz eines inaktiven Gases erscheint und ziehen daraus den Schluß, daß der obere Zustand des Kontinuums nicht direkt anregbar ist, sondern nur durch Stöße zweiter Art erreicht werden kann. Mit dieser Deutung stimmt die von Rayleigh (504) bestätigte Beobachtung Mrozowskis (I, 196) überein, daß die Intensität des Kontinuums mit wachsendem Druck, d. h. mit der Zahl der Stöße, zunimmt. Auch die Beobachtung von Wood (563), daß zwischen der Einstrahlung und dem Auftreten der kontinuierlichen grünen Fluoreszenz eine Dunkelperiode von 10^{-4} sec liegt, spricht für die Anregung durch einen Sekundärprozeß. Von besonderer Wichtigkeit ist die Feststellung Rayleighs (506), daß bei Erregung der grünen Fluoreszenz durch Einstrahlung der Hg-Linie 2537 ÅE außer den dadurch direkt angeregten $^3P_1$-Hg-Atomen am Ort der grünen Fluoreszenz stets auch metastabile $^3P_0$- und $^3P_2$-Atome vorhanden sind. Strahlte Rayleigh nämlich in den fluoreszierenden Hg-Dampf die dem Übergang $3^3S \rightarrow 2^3P_0$ entsprechende Linie 4047 ein, so erschien sofort das ganze Triplett $3^3S \rightarrow 2^3P_{0,1,2}$, ein Zeichen dafür, daß im Dampf $^3P_0$-Atome vorhanden waren, die durch Absorption der Linie 4047 in den 3^3S-Zustand gehoben werden konnten. Daß $^3P_0$-Atome an der Emission des Kontinuums beteiligt sind, machte schon vorher die Beobachtung von Nielsen (490) wahrscheinlich, der fand, daß in einer Niederstromglimmentladung das Intensitätsverhältnis der Kontinua Nr. 1 und 2 stets dem aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Konzentrationsverhältnis von $^3P_0$- zu $^3P_1$-Atomen entsprach. Aus der Fülle der sonstigen Beobachtungen seien als wichtig für die Deutung noch erwähnt die von Rayleigh (499), daß die grüne Fluoreszenz auch durch Licht der Wellenlänge 3450, nicht mehr dagegen von langwelligerem erregt werden kann, sowie die Beobachtung von Okubu und Matayama (492), die an der kurzwelligen Grenze des Kontinuums zwischen 3920 und 3800 ÅE Intensitätsfluktuationen mit Frequenzabständen von 210–120 cm^{-1} beobachtet haben. Volkringer (537) findet zwischen 4000 und 3700 ebenfalls diffuse Banden und bestimmt ihre Intensitätsverteilung.

Die wichtigste Erkenntnis über das ultraviolette Emissionskontinuum Nr. 2 ist die Feststellung von Lord Rayleigh (504), (505), daß es sich fast in allen Punkten ebenso verhält wie in den von ihm (I, 234) gefundenen wing-Banden Nr. 3, nur daß es nicht wie diese auch in Absorption beobachtet wird. Gerade dieser Punkt aber wird für die Deutung ausschlaggebend sein.

Auf der kurzwelligen Seite des bei λ 3350 liegenden Intensitätsmaximums findet Hamada (404) im Gebiet 3340–3130 ÅE Kantenstruktur angedeutet, doch ist deren Zusammenhang mit den an die kurzwellige Grenze sich anschließenden wing-Banden nicht klar. Daß das ultraviolette Kontinuum im Gegensatz zu dem Kontinuum Nr. 1 bei Erhitzen nicht verschwindet, wurde schon in Bericht I erwähnt. Es fehlen hier ferner alle Eigenschaften, die auf eine indirekte Anregung seines oberen Zustands schließen lassen. Daß dafür aber ein Zusammenhang des Kontinuums mit dem direkt anregbaren $^3P_1$-Zustand des *Hg*-Atoms besteht, zeigt die Beobachtung von Nielsen (490), daß bei Temperaturänderung die Intensität des Kontinuums Nr. 2 und der *Hg*-Linie 2537 ($1^1S \leftrightarrow 2^3P_1$) sich stets in gleicher Weise ändert.

Die wing-Banden Nr. 3 haben ihren Namen von der Beobachtung Rayleighs (I, 234), daß sie in Fluoreszenz bei Einstrahlung der verbreiterten Linie 2537 auch dann auftreten, wenn deren Linienmitte durch Selbstabsorption unwirksam geworden ist. Sie werden also auch von den Flügeln (wings) der Linie angeregt, während die core-Banden Nr. 4 nur vom Kern (core) der Linie angeregt werden. Die wing-Banden treten ferner (504) auch bei Einstrahlung benachbarter Frequenzen (*Fe*- oder *Al*-Linien) in Fluoreszenz auf. Schon Rayleigh schloß aus diesem weiten Bereich der Anregung, daß es sich bei den wing-Banden um Molekülabsorption handeln muß. Überhitzen des fluoreszierenden Dampfes verstärkt die Banden erheblich, doch tritt dabei die Struktur zurück, so daß die Fluktuationen schließlich vollständig zu einem Kontinuum werden, das in Emission sich an das Kontinuum Nr. 2 anschließt. Kuhn und Freudenberg (458) untersuchen die Absorption bei 70 cm Schichtdicke und steigender Temperatur bis zu einem Druck von 13,5 Atm. Dabei dehnen sich die wing-Banden über ihre normale langwellige Grenze allmählich bis 3300 ÅE (bei 1150° C) aus, während gleichzeitig das kontinuierliche Band Nr. 7 bis zum Anschluß an die wing-Banden wächst und seine kurzwellige scharfe Kante sich nach 2530 ÅE verschiebt, so daß unter diesen Bedingungen die kontinuierliche Absorption von 2530–3300 ÅE reicht. Der Absorptionskoeffizient wächst dabei (458) mit dem Quadrat des Druckes, was Rayleighs Annahme der Molekülabsorption bestätigt.

Im Gegensatz zu den wing-Banden treten die besonders von Rayleigh (504) untersuchten core-Banden Nr. 4, die nur in Emission beobachtet worden sind, in Fluoreszenz nur bei Einstrahlung des Kerns der Linie 2537 auf. Dabei erscheint bei Einstrahlung dieser Linie in ein Gefäß mit *Hg*-Dampf die core-Fluoreszenz nur dicht an der Eintrittsstelle des primären Strahls; der zur core-Emission führende Primärprozeß ist also die 2537-Absorption durch *Hg*-Atome, deren Absorptionskoeffizient im Gegensatz zu der der wing-Molekülabsorption so groß ist, daß der wirksame Teil des Lichts gleich beim Eintritt in das Absorptionsgefäß absorbiert wird. Aus den Messungen von Rayleigh (504) und Volkringer (537) extrapoliert Kuhn (455) auf eine Konvergenzstelle der core-Banden von 4,70 Volt. Auf die Deutung dieser Konvergenzstelle kommen wir noch zurück.

Das wohl zuerst von Houtermans (I, 131) beschriebene Kontinuum Nr. 5 bei 2650 wird von Rayleigh (504) mit der core-Serie in Zusammenhang gebracht, da deren letzte Bande bei 2659,5 ÅE beobachtet worden sind und es wie diese nur in Emission auftritt. Auf einen Zusammenhang mit dem ebenfalls nur in Emission und bei Anwesenheit von $^3P_0$-Atomen auftretenden großen Kontinuum Nr. 1 deutet die Beobachtung Volkringers (537) hin, daß beide Kontinua beim Überhitzen bei der gleichen Temperatur verschwinden.

Die Gruppe der acht scharfen Emissionsbanden Nr. 6 ist inzwischen von Winans (558 bis 561) in der elektrodenlosen Ringentladung sowie in einer Wechselstromentladung untersucht worden. Durch Erhitzen werden die Banden geschwächt, in Absorption treten sie nicht auf und sind im Gegensatz zu allen andern in Emission auftretenden *Hg*-Banden auch nicht in Fluoreszenz beobachtet worden. Die „Kanten" der rotabschattierten Banden besitzen die Wellenlängen 2494, 2488, 2482, 2476, 2469,5, 2464, 2458 und 2449,5 ÅE. Von Brzozowska (342), (343) wird die Bande 2476 bei großer Dispersion (1 ÅE/mm) aufgelöst und 22 Linien in einen angeblichen Q-Zweig eingeordnet. Aus der Formel $CJ(J+1)$ ergibt sich der Wert $C = B' - B''$ zu 0,193 cm^{-1}, ein Wert, der für Hg_2 und Hg_2^+ viel zu groß ist. Brzozowska scheint deshalb die Banden einer *Hg*-Verbindung zuordnen zu wollen, doch zeigt Winans (561) durch exakte Versuche, daß Verunreinigungen nicht beteiligt sind und es sich um ein *Hg*-Spektrum handeln muß. Nun ließen schon die Photometerkurven (342) der aufgelösten 2476-Bande Zweifel aufkommen, ob Brzozowskas Linien wirklich Linien und nicht enge Banden seien. Winans (561) deutet sie nun wirklich als Banden und faßt jede der acht früher als Banden bezeichneten Spektren als eine Bandengruppe auf. Wegen des Nichtauftretens in Fluoreszenz schreibt Winans die Banden dem Hg_2^+ zu und stützt seine Ansicht durch Untersuchung der Anregungsbedingungen und der Kantenstruktur

des Spektrums. Ob das von Winans zusammen mit den Banden beobachtete schwache Kontinuum im Gebiet 2536–2345 ÅE wirklich reell ist, erscheint nach den reproduzierten Aufnahmen noch fraglich.

Das kontinuierliche Band Nr. 7, das sich von einer meist bei 2540 ÅE liegenden scharfen Kante nach langen Wellen zu erstreckt, ist die nächst den Kontinua Nr. 1 und 2 auffallendste Erscheinung im Hg_2-Spektrum. Es wird in Emission und Absorption beobachtet, ist aber in Emission meist ziemlich schmal [s. jedoch Hamada (404)], während es sich in Absorption bei hohem Druck (458) bis 3300 ausdehnen kann. Auf der kurzwelligen Seite der Kante 2540 sind nahe bei der Linie 2537 noch eine Anzahl schwacher, schmaler kontinuierlicher Banden teils in Emission, teils in Absorption gefunden worden. Wie weit diese an der Verschiebung der 2540-Kante nach 2530 bei hohem Druck beteiligt sind, ist noch nicht sicher. Das schon früher (I, 259), (235) gefundene unabhängige Verhalten des Kontinuums Nr. 7 und der Linie 2537 ist bestätigt worden, es besteht aber ein Zusammenhang zwischen Kontinuum und Linie in dem Sinn, daß bei geringem Druck und niedriger Temperatur (ungestörte Atome) die Linie vorherrscht, während bei steigendem Druck und höherer Temperatur, also bei wachsender Stoßzahl, das Kontinuum intensiver wird. Daß es sich bei dem Kontinuum tatsächlich um eine Absorption im Stoß handelt, ergibt sich aus der von Kuhn und Freudenberg (458) festgestellten quadratischen Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten. Auf die Versuche, aus der Intensitätsabnahme bei Erhitzen auf die Dissoziationsenergie des Grundzustands zu schließen, kommen wir noch zurück. Erwähnenswert ist noch die Beobachtung von Forsythe und Easley (392), daß in einem 300-Watt-Wechselstrombogen in *Hg-Ar*-Gemisch zwischen erhitzten Wolframelektroden ein von 4000–2100 ÅE reichendes kontinuierliches Spektrum emittiert wird, dessen Intensität bei Erhitzen gegenüber der der *Hg*-Linien wächst. Oberhalb 220° C erschien das Kontinuum Nr. 7 in Absorption; bei 426° reicht es von 2530–2652 ÅE, während eine nicht elektrisch erregte *Hg*-Dampfabsorptionszelle gleicher Temperatur nur von 2540 ÅE an nach langen Wellen zu absorbiert.

Die ziemlich scharfe Bandengruppe Nr. 8, die sich von 2311–2341 ÅE erstreckt und in Emission und Absorption beobachtet wird, bildet ein Ganzes, da nach Rayleigh (503) bei Fluoreszenzerregung auch antistokessche Glieder auftreten. Nach Winans (559) werden die Banden in Emission bei Erhitzen geschwächt, in Absorption verbreitern sie (392). Gegenüber älteren Vermutungen stellt Rayleigh (505) fest, daß die Intensität der Banden in Fluoreszenz linear von der Einstrahlintensität abhängt, Sekundäreffekte also keine Rolle spielen. Bei genauen Wellenlängenmessungen finden Kuhn und Freudenberg (458) Unregelmäßigkeiten in der Bandenfolge sowie zwei Lücken, aus denen sie wohl mit Recht schließen, daß die Wellenzahldifferenz von etwa 18 cm^{-1} zwischen benachbarten Banden durch Überlagerung zweier Bandenzüge nur vorgetäuscht wird und die wahre Größe des Schwingungsquants etwa 36 cm^{-1} beträgt.

Über die schwache, diffuse Bandengruppe Nr. 9 liegen nur wenige, zum Teil widersprechende Angaben vor. Hamada (404) findet im Emissionsspektrum einer Hohlkathode ein von 2400–1850 ÅE reichendes Kontinuum mit diffusen Banden im Gebiet 2167–2038 und nimmt eine Konvergenzstelle bei 2537 an, während Kremenewsky (446), (447) zwischen 2109 und 2038 ÅE eine Reihe violett abschattierter Banden findet, deren Schwingungsquanten von 117 auf 70 cm^{-1} abnehmen und deren Konvergenzstelle bei 1850 ÅE liegen soll.

Das kontinuierliche Band Nr. 10 nahe der *Hg*-Linie 1849 ÅE zeigt große Ähnlichkeit mit dem bei der Linie 2537 liegenden Band Nr. 7. Wie dieses tritt es in Emission und Absorption auf. Nach Winans (554), (556) tritt in Absorption zunächst ein symmetrisch um die Linie 1849 liegendes Kontinuum auf, das sich bei steigendem Dampfdruck nach kurzen Wellen nur bis 1807 ÅE ausdehnt und dort eine Kante bildet, nach langen Wellen zu aber bis 2500 ÅE reichen kann. In Emission (Fluoreszenz, elektrodenlose Ringentladung) fehlt der kurzwellige Teil und die Kante liegt bei 1849 ÅE. Lediglich Hamada (404) beobachtet das Kontinuum bei sehr kräftiger Anregung in der Hohlkathode von 1834–2400 ÅE mit Maxima bei 1850 und 2260 ÅE. In der Gegend des letzteren (2267 bis 2247) hat Mrozowski (485) in Absorption auch einige schwache diffuse Banden gefunden. Eliashewich und Terenin (380) regen das Band Nr. 10 in Fluoreszenz mit der *Al*-Linie 1854 an. Bei geringem *Hg*-Dampfdruck wird diese Linie allein reemittiert, bei steigendem Dampfdruck auch die *Al*-Linien 1862, 1935 und 1990 ÅE. In der gleichen Arbeit wird festgestellt, daß bei Erhitzen des fluoreszierenden Dampfes auf 800° das gesamte Kontinuum verschwindet und folglich eine einheitliche Erscheinung darstellt.

Das kontinuierliche Band Nr. 11 bei 1690 ÅE wurde von Winans (554), (556) in Absorption und Emission gefunden, während das an die *Hg*-Linie 1403 ÅE sich anschließende Band

Nr. 12 von Kremenewsky (446), (447) bisher nur in Absorption beobachtet worden ist.

Die Deutung der Quecksilberspektren. Die Deutung der in ihren Eigenschaften eben beschriebenen Quecksilberspektren im Sinn der Molekültheorie ist von Mrozowski, Lord Rayleigh und Winans begonnen und von Kuhn fortgeführt worden.

Mit Ausnahme der Banden Nr. 6 werden alle beobachteten Spektren Übergängen zwischen den verschiedenen Molekülzuständen des Hg_2-Moleküls zugeschrieben. Jeder solche Molekülzustand dissoziiert dabei in ein normales 1^1S-Hg-Atom und ein angeregtes Hg-Atom, und daher rührt die Zuordnung bestimmter Spektren zu einem bestimmten Hg-Atomzustand. Es wird nun die Schar der bei Zusammenführung je eines normalen und eines verschieden angeregten Hg-Atoms entstehenden Potentialkurven so angenommen, daß sich aus ihnen einerseits die Unzahl der oben angeführten Eigenschaften der Spektren zwanglos ergibt und daß sich andrerseits keine Widersprüche zu den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Das so nach den Arbeiten von Kuhn (455), (458) und anderen konstruierte, hier noch vervollständigte und, soweit es möglich ist, maßstabsgerechte Potentialkurvenschema des Hg_2-Moleküls zeigt Fig. 8.

Welche Molekülterme des Hg_2 haben wir nun theoretisch zu erwarten? Das Hg_2 ist ein ausgesprochen schweres Molekül mit großem Kernabstand; die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Mullikenschen Kopplungsfalls c sind also gegeben. Die Quantenzahl Λ ist also nicht mehr definiert, sondern nur noch Ω, und wir charakterisieren die Molekülterme durch die Ω-Werte. Der aus zwei 1^1S-Termen gebildete Hg_2-Grundzustand ist ein 0_g-Term[1]). Aus $1^1S + 2^3P_0$ entsteht ein 0_g- und ein 0_u-Term, von denen mit dem geraden Grundterm aber nur der 0_u kombinieren kann. Aus $1^1S + 2^3P_1$ entstehen vier Terme 0_g, 0_u, 1_g und 1_u, von denen 0_u und 1_u mit dem Grundterm kombinieren. Aus $1^1S + 2^3P_2$ entstehen die Molekülterme 0_g, 0_u, 1_g, 1_u, 2_g und 2_u, von denen aber wiederum nur 0_u und 1_u mit dem 0_g-Grundterm kombinieren. Aus $1^1S + 2^1P$ endlich entstehen wieder 0_g, 0_u, 1_g und 1_u und mit dem Grundterm kombinieren 0_u und 1_u. Theoretisch entstehen also aus den angeregten Atomtermen bei Zusammenführung mit einem 1^1S-Atom je zwei kombinierende Molekülterme mit Ausnahme des $1^1S + 2^3P_0$, aus dem nur ein kombinierender Molekülterm entsteht.

1) Wir könnten ebensogut $^1\Sigma_g$ schreiben, was hier identisch ist, bleiben aber mit 0_g im Rahmen der Beschreibung durch Ω.

Noch eins ist zu beachten. Im Atom sind die Terme $^3P_0$ und $^3P_2$ metastabil, da ihre Kombination mit dem Grundterm verboten ist, während die aus ihnen entstehenden angeregten Molekülterme mit dem Grundzustand kombinieren können, und zwar mit um so größerer Übergangswahrscheinlichkeit, je verschiedener ihre Energie von der des Atomterms ist; die Übergangswahrscheinlichkeit ist also vom Kernabstand abhängig (386).

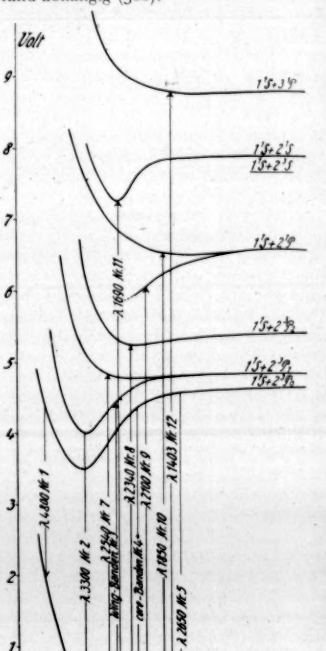

Fig. 8. Potentialkurvenschema des Hg_2.

Für den Grundzustand $1^1S + 1^1S$ des Hg_2 ist keine echte Molekülbindung möglich; das normale Hg_2-Molekül ist also ein nur durch Kräfte zweiter Ordnung (Polarisationskräfte) gebundenes Molekül, und aus der Einatomigkeit des Hg-Dampfs folgt, daß die Dissoziationsenergie des Grundzustands nur sehr klein sein kann [der im Bericht I angegebene Mrozowskische Wert von 17 kcal/Mol (I, 196) kann

also nicht richtig sein, obwohl der Fehler Mrozowskis nicht klar festzustellen ist]. Eine Neubestimmung der Dissoziationsenergie des Hg_2-Grundzustands nach der schon von Körnicke benutzten Methode (Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Absorption) haben kürzlich Kuhn und Freudenberg (458) durchgeführt und finden in Übereinstimmung mit Körnicke als wahrscheinlichsten Wert 1,6 kcal = 0,07 Volt.

Im Gegensatz zu dieser sicher richtigen Messung der Dissoziationsenergie des Hg_2 beruht Kuhns Versuch (455), diese aus der Konvergenz der core-Banden (Nr. 4) zu bestimmen, auf einem Irrtum. Kuhn trägt nämlich die Wellenzahldifferenzen der core-Banden gegen die Laufzahl auf und findet einen zuerst schnell fallenden und dann bis zum Ende ziemlich geradlinigen Verlauf seiner Kurve. Den ersten, stark fallenden Teil deutet er richtig als Pseudokonvergenz. Für den langen geradlinigen Teil nimmt er als unteren Zustand den horizontalen Teil des Minimums der Grundzustandskurve an und deutet die extrapolierte Konvergenzstelle von 4,70 Volt als Summe der Atomtermdifferenz $2^3P_0 - 1^1S$ = 4,66 Volt und der Dissoziationsenergie des Grundzustands, die danach 0,04 Volt betrüge. Hier liegt aber ein prinzipieller Irrtum vor. Die Wellenzahlen der einzelnen Banden sind die Differenzen zweier Terme $V'(r) - V''(r)$. Extrapoliert man aber die Werte $V'(r) - V''(r)$ für wachsende Werte von r auf $r = \infty$, so muß auch der extrapolierte Grenzwert stets eine Differenz $V' - V''$ darstellen, d. h. als extrapolierter Grenzwert muß in jedem Fall die Atomanregungsenergie $2^3P_0 - 1^1S = 4{,}66$ Volt erscheinen, und die Abweichung von 0,04 Volt kann nur als Extrapolationsfehler, nicht aber als Dissoziationsenergie des Grundzustands gedeutet werden.

Aus dem in Fig. 8 dargestellten Potentialkurvenverlauf lassen sich nun alle beobachteten Eigenschaften der Hg_2-Spektren ablesen. Zunächst die allgemeinen Anregungsbedingungen. Kräftig in Absorption und Emission treten die Übergänge zwischen den auch im Atom kombinierenden Elektronenzuständen auf: die Linie 1850 mit ihrem Kontinuum, die zu dem Übergang $2^1P \leftrightarrow 1^1S$ gehören, und die zu $2^3P_1 \leftrightarrow 1^1S$ gehörenden Spektren, die Linie 2537, das Band Nr. 7 bei 2540 und die wing-Banden Nr. 3, während das ultraviolette Kontinuum Nr. 2 nur in Emission erscheint, weil sein unterer Zustand so weit über der Dissoziationsenergie des Hg_2-Grundzustands liegt, daß normalerweise die kinetische Energie der zusammenstoßenden 1^1S-Atome nicht genügt, um ihn zu erreichen.

Ganz anders verhalten sich die zu den metastabilen Zuständen $^3P_0$ und $^3P_2$ gehörenden Spektren. Soweit sie in Absorption auftreten (Nr. 8), sind sie wegen des halbverbotenen Übergangs wenig intensiv, in Emission zeigen sie die oben angeführten typischen Merkmale der Anregung durch Sekundärprozesse. Als Primäranregung ist dabei stets die 2^3P_1-Anregung durch Einstrahlung der Linie 2537 oder durch Elektronenstoß anzusehen; bei einem Dreierstoß bilden sich dann, wie experimentell nachgewiesen ist, $^3P_0$-Atome, die ihrerseits beim Stoß mit einem normalen Hg-Atom ein etwa zur Emission des Kontinuums Nr. 1 fähiges Hg_2-Molekül $1^1S + 2^3P_0$ bilden. Durch diesen Prozeß ist die Woodsche Beobachtung (563) über die zwischen Einstrahlung und Auftreten der grünen Fluoreszenz liegende Dunkelperiode erklärt.

Die zahlreichen Beobachtungen über die Anregungsbedingungen des großen grünen Kontinuums Nr. 1 stehen alle in Einklang mit dieser Annahme der indirekten Anregung. Daß nicht nur Einstrahlung der Linie 2537, sondern auch größerer Wellenlängen das Auftreten der grünen Fluoreszenz bewirkt, ist verständlich, da z. B. durch Einstrahlung der Wellenlänge 3000 ÅE ein $(2^3P_1 + 1^1S)$-Molekül angeregt und dieses dann durch Stoß in ein $(1^1S + 2^3P_0)$-Molekül überführt werden kann. Bei Temperaturerhöhung des fluoreszierenden Dampfes findet durch Stöße ein häufigerer Übergang $^3P_0 \longrightarrow {}^3P_1$ statt, der die sonst stattfindende Anreicherung der metastabilen 2^3P_0-Atome verhindert und dadurch das 4850-Kontinuum und die core-Banden gegenüber dem 3300-Kontinuum und den wing-Banden schwächt.

Erstaunlich scheint auf den ersten Blick, daß die core-Banden nicht an das Kontinuum Nr. 1 anschließen, sondern letzteres wesentlich langwelliger liegt. Man muß hier wohl im Gegensatz zu Kuhn (455) die Annahme machen, daß nur wenige $(1^1S + 2^3P_0)$-Moleküle mit einer dem Minimum der Potentialkurve entsprechenden Energie existieren und strahlen, während Übergänge vom kernfernen (core-Banden) und kernnahen Ast (Kontinuum) der Potentialkurve sehr häufig sind. Die core-Banden sollten schwach auch in Absorption auftreten. Daß sie nicht beobachtet worden sind, erklärt Kuhn (455) sehr plausibel durch Überlagerung der viel stärker absorbierenden wing-Banden.

Auch Rayleighs (498) core- und wing-Effekt findet durch diese Theorie eine einfache Erklärung. Bei Einstrahlung des Kerns der Linie 2537 findet $^3P_1$-Atomanregung und auf dem Umweg über 2^3P_0 und das $(1^1S + 2^3P_0)$-Molekül Emission der core-Banden statt. Infolge der großen Zahl der absorbierenden Atome beobachtet man diese core-Fluoreszenz nur dicht an der Eintrittsstelle des primären Strahls.

Die Absorption der der Linie 2537 benachbarten Frequenzen (wings der Linie) dagegen kann nur durch Hg_2-Moleküle erfolgen und führt nach Anregung von $(1\,^1S + 2\,^3P_1)$ sofort zur Reemission der wing-Banden. Da die Zahl der absorbierenden Moleküle gering ist, ist die wing-Fluoreszenz nicht auf den engen räumlichen Bereich der core-Fluoreszenz beschränkt.

Daß das 3300-Kontinuum im allgemeinen nicht in Absorption auftritt, wurde schon erwähnt. Bei hohem Druck und hoher Temperatur werden aber beim Stoß zweier normaler Atome auch höhere Punkte positiver Energie auf dem kernnahen Ast der Grundzustandskurve erreicht, und daher finden Kuhn und Freudenberg (458), daß bei steigender Temperatur die Absorption sich vom langwelligen Ende der wing-Banden bis schließlich λ 3300 ÅE hin ausdehnt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Absorption bei 3300 berechnen die Autoren, daß der senkrecht unter dem Minimum der $(1\,^1S + 2\,^3P_1)$-Kurve liegende Punkt der Grundzustandskurve um 0,27 Volt über der Dissoziationsenergie des Grundzustands liegt und erhalten dann (s. Fig. 8) durch Abziehen dieses Werts und des der 3300-Emission entsprechenden Werts von der Atomanregungsenergie die Dissoziationsenergie des tieferen $(1\,^1S + 2\,^3P_1)$-Zustands zu

$$4{,}86 - 3{,}75 - 0{,}27 = 0{,}84 \text{ Volt}.$$

Damit ist ein wesentlicher Schritt zur quantitativen Festlegung des ganzen Potentialkurvenschemas getan.

Das Kontinuum Nr. 7 setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Sein von der Linie 2537 nach langen Wellen bis zum Anschluß an die wing-Banden sich erstreckender Teil wird der unteren Kurve des $(1\,^1S + 2\,^3P_1)$-Zustands zugeschrieben, während zur Erklärung des schmalen, kurzwelligen Teils die obere Kurve des gleichen Zustands herangezogen werden muß. Aus der relativen Lage dieser Kurve zu der des Grundzustands ergibt sich die bei steigender Temperatur beobachtete Verschiebung der Kante von 2540 nach 2530 ÅE. Das Intensitätsverhältnis des Kontinuums Nr. 7 zur Linie 2537 in Abhängigkeit von den Bedingungen folgt zwangsläufig aus unsern Vorstellungen. Bei geringem Druck und niedriger Temperatur emittieren und absorbieren meist ungestörte Atome die Linie 2537, während bei höherer Temperatur und höherem Druck immer häufiger solche Atome absorbieren und emittieren, die in Wechselwirkung mit einem Nachbaratom stehen, für den Augenblick also ein Hg_2-Molekül darstellen und daher das Kontinuum 2540 absorbieren und emittieren. Daß diese Stoßabsorption von Kuhn und Freudenberg (458) durch Feststellung der quadratischen Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten experimentell bewiesen wurde, ist schon erwähnt worden.

Das kontinuierliche Band Nr. 10 bei 1850 ÅE ist in allen Punkten analog dem bei 2540. Der von der Linie 1849,6 ÅE nach langen Wellen sich ausdehnende Teil gehört zur unteren Kurve des $(1\,^1S + 2\,^1P)$-Zustands, während der langwellige Teil 1850–1807 ÅE durch die relative Lage der oberen Kurve zu der des Grundzustands bedingt ist. Dieser kurzwellige Teil tritt nur in Absorption auf, weil sein oberer Zustand ein Zustand positiver Energie ist. Eine etwas andere, früher von Winans (556) vorgeschlagene Deutung hat viel zur Entwicklung der ganzen Hg_2-Frage beigetragen, muß jetzt aber zugunsten der geschilderten Auffassung verlassen werden.

In gleicher Weise, wie bei den Kontinua Nr. 7 und 10 beschrieben, gehört das Kontinuum Nr. 5 bei 2650 zum $(1\,^1S + 2\,^3P_0)$-Zustand und zu der verbotenen Linie gleicher Wellenlänge. Den dadurch gegebenen Zusammenhang des Spektrums Nr. 5 mit dem großen Kontinuum Nr. 1 hatte schon Volkringer (537) experimentell festgestellt. Daß das Kontinuum nicht, wie man erwarten sollte, auch in Absorption beobachtet wird, ist zweifellos durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeit zu erklären, infolge deren es von dem langwelligen Teil des intensiven 2540-Kontinuums verdeckt wird. Da es nur einen kombinierenden $(1\,^1S + 2\,^3P_0)$-Zustand gibt und wir diesem ein Minimum zuschreiben müssen, fehlt der bei den analogen Spektren beobachtete kurzwellige Teil und die Kantenbildung.

Das entsprechende, zum Molekülzustand $(1\,^1S + 2\,^3P_2)$ und der verbotenen Linie 2270 gehörende Spektrum ist ersichtlich das Spektrum Nr. 8 bei 2300 ÅE, das besonders von Kuhn und Freudenberg (458) untersucht und gedeutet worden ist. Aus der Tatsache, daß es im Gegensatz zu den eben besprochenen Spektren aus zunächst scharfen und erst am kurzwelligen Ende kontinuierlich werdenden Banden besteht, ergibt sich, daß im oberen Zustand gutdefinierte, diskrete Schwingungszustände existieren, deren Größe zu etwa 36 cm^{-1} bestimmt wird. Die Dissoziationsenergie des $(1\,^1S + 2\,^3P_2)$-Zustands läßt sich aus der bekannten Dissoziationsenergie des Grundzustands und der Ausdehnung des Spektrums zu 0,2 Volt berechnen. Dieser Wert ist für eine Polarisationsbindung sehr groß, scheint aber eine dem $2\,^3P_2$ Hg-Atom eigentümliche Wirkung darzustellen, da Finkelnburg (386) dieselbe Dissoziationsenergie für den $(2\,^3P_2 + 1\,^1S)$-Zustand des $HgAr$-Moleküls findet.

Auch das kontinuierliche Band Nr. 12 bei 1403 ÅE ist in gleicher Weise wie die Spektren

Nr. 7 und 10 zu deuten; es gehört zu dem Molekülzustand $1\,^1S + 3\,^1P$ und damit zu der *Hg*-Resonanzlinie gleicher Wellenlänge.

Es fehlen uns jetzt noch die den core- und wing-Banden analogen Spektren der Molekülzustände ($1\,^1S + 2\,^3P_2$) und ($1\,^1S + 2\,^1P$). Dem letzteren muß man wohl die diffuse Bandengruppe Nr. 9 zwischen 2150 und 2000 ÅE zuordnen, deren von 117 auf 70 cm^{-1} abnehmende Wellenzahldifferenzen nach Kremenewski (446), (447) nach 1850 ÅE konvergieren. In der Spektralgegend, in der man die entsprechenden Banden des ($1\,^1S + 2\,^3P_2$)-Zustands erwarten sollte, liegen nur die Bandengruppen Nr. 6 bei 2404–2450 ÅE. Diese müssen aber wohl mit Winans (561) dem Hg_2^+ zugeschrieben werden. Ob die fehlenden Banden nur wegen zu geringer Intensität noch nicht beobachtet worden sind – auch die core-Banden ließen sich ja nur durch den Unterschied zwischen core- und wing-Effekt von den wing-Banden trennen – oder ob sie wirklich nicht auftreten, muß noch untersucht werden.

Es bleibt noch zu deuten das kontinuierliche Band Nr. 11 bei 1690 ÅE. Daß es dem Hg_2 zugehört, ist erwiesen, auch treten analoge Spektren beim Zn_2 und Cd_2 auf. Eine Deutung ist kürzlich von Finkelnburg (386) vorgeschlagen worden. Da das Band auch in Emission auftritt, besitzt sein oberer Zustand ein Potentialminimum. Als Dissoziationsprodukte kommen ein normales und ein $2\,^1S$- oder ein $2\,^3S$-Atom in Frage, da diese die einzigen in der Nähe liegenden Terme sind. Da das Band Nr. 11 bei Cd_2 und Zn_2 im Gegensatz zu den Interkombinationsspektren (Singulett-Triplettübergänge) in gleicher Intensität erscheint, wird es dem ($1\,^1S + 2\,^1S$)-Zustand zugeschrieben, zumal nur dieser Term mit dem Grundterm kombinieren kann. Die geringe Wellenlängenausdehnung erklärt sich durch den Übergang von einem ziemlich schmalen, tiefen Minimum, von dem aus die Übergangswahrscheinlichkeit einen beträchtlichen Wert besitzt, während sie für die höheren atomtermähnlicheren Teile der Potentialkurve rasch sehr klein wird, weil ja der Atomübergang ($S \to S$) verboten ist.

Zusammenfassend dürfen wir feststellen, daß das Hg_2-Potentialkurvenschema Fig. 8 ziemlich zwanglos den gesamten experimentellen Befund der Hg_2-Spektren zu deuten erlaubt und, wenn auch noch einige theoretisch zu erwartende Spektren fehlen, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung doch recht befriedigend ist.

b) Die Spektren des Zn_2 und Cd_2. Dem Hg_2 analog gebaut und entsprechend der Gleichheit ihrer Termschemata auch in gleicher Weise zu deuten sind die Molekülspektren des Cadmiums und des Zinks. Ersteres ist besonders von van der Lingen (I, 177), Jablonski (I, 138), Mrozowski (484), Winans (553), (557) und Hamada (404), letzteres von Kapuscinski (435) untersucht worden. Mrozowski zeigt in seinen Figuren sehr deutlich den gleichen Bau der Spektren mit denen des Hg_2.

Die beobachteten Verschiedenheiten ergeben sich aus den Verschiedenheiten der Atomtermschemata: Die beiden Resonanzlinien $2\,^3P_1 \leftrightarrow 1\,^1S$ und $2\,^1P \leftrightarrow 1\,^1S$, die beim *Hg* die Wellenlängen 2537 und 1850 ÅE besitzen, liegen im *Zn*-Spektrum bei 3076 und 2139, im *Cd*-Spektrum bei 3261 und 2288 ÅE, also wesentlich langwelliger. Entsprechend sind auch alle Zn_2- und Cd_2-Spektren stark nach Rot verschoben, und zwar so weit, daß das große Emissionskontinuum Nr. 1 bei beiden Molekülen ins Ultrarot fällt und somit nicht mehr beobachtet wird. Der zweite Unterschied der Atomtermschemata ist die gegenüber dem *Hg* wesentlich kleinere Triplettaufspaltung des $2\,^3P$-Terms, die zur Folge hat, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für Interkombinationsspektren kleiner wird und die Spektren Nr. 5, 7 und 8 gegenüber den übrigen beim Cadmium und besonders beim Zink an Intensität und Ausdehnung verlieren.

Um den Zusammenhang der Spektren des Cd_2 und Zn_2 mit denen des Hg_2 klar zu zeigen, führen wir die beobachteten Kontinua und Banden unter der gleichen Nummer auf wie die des Hg_2:

Cadmium[1]). Nr. 2: Ein großes, in Emission auftretendes Kontinuum, von Jablonski (I, 138) zwischen 5100 und 3800 ÅE in Fluoreszenz beobachtet.

Nr. 3/4: Im Gebiet 4463–4210 ÅE soll dieses Kontinuum in 12 Banden aufgelöst sein, deren Wellenzahldifferenz ziemlich konstant gleich 120 cm^{-1} ist. Hamada gibt ferner ein in Emission auftretendes diffuses Bandensystem zwischen 4044 und 3664 ÅE an (Maximum bei 3939), über dessen Schwingungsquanten sich aus seinen Messungen nichts Sicheres aussagen läßt. Es liegt nahe, diese beiden Systeme als die den wing- und den core-Banden entsprechenden anzusehen, doch bleibt das eine vorläufige Arbeitshypothese, bis Untersuchungen über die Existenz eines core- und wing-Effekts beim *Cd*-Dampf angestellt sind und die Systeme genauer untersucht sind. Auch ob eines der Systeme in Absorption auftritt, scheint bisher nicht bekannt zu sein.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Die Dissoziationsenergie des Cd_2-Moleküls wurde soeben von Kuhn und Arrhenius (579) aus der Abnahme der Absorption der Bande Nr. 8 mit steigender Temperatur zu $2{,}0 \pm 0{,}5$ *keal* bestimmt.

Nr. 7: Das mit der Resonanzlinie $2\,^3P_1 \leftrightarrow 1\,^1S$ verknüpfte kontinuierliche Band Nr. 7 tritt beim Cadmium in Absorption und Emission nur noch recht reduziert auf; es erscheint als stark unsymmetrische Verbreiterung der Linie 3261 ÅE, zeigt aber wie das Hg_2-Band bei 2540 Kantenbildung nach kurzen und Ausdehnung nach langen Wellen hin.

Nr. 8: Das nächstkurzwelligere Spektrum ist ein diffuses Band zwischen 3180 und 3140 ÅE mit Maximum am langwelligen Ende, das in Emission (404) und Absorption (484) auftritt und seiner Wellenlänge nach dem verbotenen Übergang $2\,^3P_2 \leftrightarrow 1\,^1S$ zugeschrieben werden muß.

Nr. 9: Den Hg_2-Banden Nr. 9 entspricht wohl ein in Absorption und Emission auftretendes System diffuser Banden im Gebiet 2800 bis 2650 ÅE, das von Mohler und Moore (481), Winans (553) und anderen beobachtet wurde. Zur Sicherung dieser Deutung sind aber genauere Untersuchungen notwendig.

Nr. 10: Beiderseits der *Cd*-Resonanzlinie $2\,^1P \leftrightarrow 1\,^1S$ bei 2288 ÅE dehnt sich das Kontinuum Nr. 10 aus, das in Emission und Absorption auftritt. Auf der kurzwelligen Seite bildet es bei 2212 ÅE eine Kante, die sich nur bei besonderer Anregung (404) bis 2191 verschiebt, während es sich auf der langwelligen Seite je nach den Bedingungen bis 3050 ÅE (364) ausdehnen kann. Dieses Kontinuum überdeckt die diffusen Banden Nr. 9 und kann ihre Beobachtung verhindern (404).

Nr. 11: In Emission und Absorption wird weiter stets ein kontinuierliches Band beobachtet, das nach Winans (553) in Emission symmetrisch um ein Maximum bei 2112 ÅE sich ausbreitet, von Hamada (404) in der Hohlkathode allerdings mit den Grenzen 2136 und 2112 und einem Maximum bei 2124 ÅE gefunden wurde. Jablonski (I, 138), der es in Absorption fand, gibt seine Grenzen mit 2140 und 1990 an. Wie das entsprechende Hg_2-Band bei 1690 ist das Band ohne direkten Zusammenhang mit einer Linie und muß nach Finkelnburg (386) dem $(1\,^1S + 2\,^1S)$-Zustand zugeordnet werden.

Nr. 12: Das zum Elektronensprung $3\,^1P \leftrightarrow 1\,^1S$ gehörende Band Nr. 12 ist bei Cadmium und Zink noch nicht gefunden worden.

Zink. Über die Zn_2-Spektren ist noch viel weniger bekannt als über die des Cd_2. Das von Kapuscinski (435) in Fluoreszenz beobachtete Emissionskontinuum zwischen 4900 und 4000 ÅE ist sicher als das Spektrum Nr. 2 zu deuten. Ein den core- und wing-Banden analoges Spektrum ist noch nicht beobachtet worden. Die zu den Übergängen $2\,^3P_1 \leftrightarrow 1\,^1S$ und $2\,^3P_2 \leftrightarrow 1\,^1S$ gehörenden Spektren Nr. 7 und 8 sind in der Gegend der Resonanzlinie 3076 und bei 3050 ÅE schwach in Absorption beobachtet worden (484), dagegen anscheinend noch nicht in Emission. Gegenüber diesen bei Zn_2 sehr wenig intensiven Interkombinationsspektren treten die zum Übergang $2\,^1P \leftrightarrow 1\,^1S$ gehörenden Spektren intensiv auf. Mrozowski (484) mißt die Wellenlängen von 22 diffusen Banden zwischen 2688 und 2461 ÅE in Absorption und findet Wellenzahldifferenzen, die von 264 auf 108 cm^{-1} abnehmen und von denen aus er auf eine Konvergenzstelle bei 2300 ÅE entsprechend 5,4 Volt schließt. Trotz der Differenz gegen den 5,77 Volt betragenden $2\,^1P$-Atomterm kann an der Zugehörigkeit der Banden zu diesem und damit an der Deutung als Spektrum Nr. 9 wohl kaum gezweifelt werden. Die im Gebiet 3080–2400 ÅE von Kapuscinski (435) beobachteten Emissionsbanden dürften trotz der gegenteiligen Ansicht Mrozowskis zum gleichen System gehören. Sehr intensiv tritt wieder das zur Resonanzlinie $2\,^1P \leftrightarrow 1\,^1S$ bei 2139 ÅE gehörende kontinuierliche Band Nr. 10 auf, das sich in Emission von der Linie aus nach langen Wellen zu erstreckt, während es in Absorption nach Winans (557) eine Kante bei 2064 ÅE bildet und sich dann ebenfalls nach langen Wellen zu ausbreitet. Als letzte Bande ist, wie beim Cd_2, die Bande Nr. 11 beobachtet worden, die hier bei 2002 ÅE liegt.

Über die bei fast allen andern Metallen, besonders im Bogen beobachteten schwachen kontinuierlichen Spektren (s. Bericht I, S. 15) ist nichts wesentliches Neues bekannt geworden.

VI. Linienverbreiterungen und statistische Kontinua.

Zu den kontinuierlichen Gasspektren gehören auch die Verbreiterungserscheinungen an Emissions- und Absorptionslinien, durch die diese das Aussehen meist schmaler, in Extremfällen aber mehrere 1000 ÅE breiter Kontinua bekommen. Sehr wesentlich, wenn auch nicht ausschließlich, sind die Verbreiterungserscheinungen auch an dem Auftreten derjenigen kontinuierlichen Emissionsspektren beteiligt, die unter extremen Bedingungen, namentlich bei hohem Druck und hoher Stromdichte, beobachtet werden. Wir bezeichnen sie hier, da ihre Intensitätsverteilung anscheinend durch die zufällige Überlagerung zahlreicher verbreiterter Linien bestimmt ist, als statistische Kontinua. Im Bericht I sind alle diese Erscheinungen im Abschnitt „Temperatur- und Druckkontinua" auf S. 16–21 ausführlich behandelt worden, so daß hier wieder nur die Fälle besprochen werden sollen, über die wesentliche neue Ergebnisse vorliegen.

1. Linienverbreiterungen und ihre Deutung.

Die eine Vergrößerung der natürlichen Linienbreite bewirkenden Effekte sind durch zahlreiche Arbeiten [(395), (415), (432), (434), (436), (460), (472), (475), (476), (477), (496), (515), (544), (545), (547)] inzwischen weitgehend geklärt und ganz kürzlich von Weißkopf (546) übersichtlich dargestellt worden. Die natürliche Linienbreite b ist mit der Lebensdauer τ des angeregten Zustands durch die bekannte, auf der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation beruhenden Gleichung

$$b \cdot \tau = \frac{h}{2\pi}$$

verknüpft. Nur in Ausnahmefällen (Prädissoziation) kann τ so klein werden, daß daraus eine merkliche Linienverbreiterung resultiert. Auch der Dopplereffekt bewirkt nur eine geringe Unschärfe der Linien, verändert jedenfalls nicht das linienhafte Aussehen. Anders ist es mit den druckabhängigen Effekten (Stoßdämpfung, Kopplungsbreite, Starkeffektverbreiterung), die auf den Wechselwirkungen des strahlenden Atoms oder Moleküls mit den es umgebenden Partikeln beruhen.

In sehr anschaulicher Weise sind diese Effekte, bei denen die ungestörte Atomfrequenz durch das Zusammenwirken der Elektronensprungenergie mit der kinetischen Energie der einander störenden Teilchen verändert wird, von Jablonski (432) und Weizel (547) unter Verwendung der Potentialkurvendarstellung gedeutet worden. Sind I und II in Fig. 9 die Potentialkurven, die der Zusammenführung des

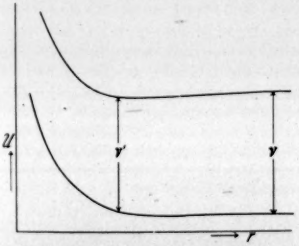

Fig. 9. Potentialkurvenschema zur Erklärung der unsymmetrischen Linienverbreiterung.

strahlenden Atoms im oberen bzw. unteren Zustand mit einem normalen störenden Atom entsprechen, so wird das ungestörte Atom die Frequenz ν emittieren bzw. absorbieren, während in geringem Abstand vom störenden Teilchen die etwas verschiedenen Frequenzen ν' emittiert werden. Die Art der Verbreiterung hängt also wieder vom relativen Verlauf der beiden Potentialkurven und deren eventuellen Aufspaltungen ab. Wir können diese Verbreiterungen also als eine Art Quasimolekülbildung auffassen und haben damit den Zusammenhang mit den Spektren der Polarisationsmoleküle (s. Abschn. III, 5) klargestellt. Zwischen den unsymmetrischen Verbreiterungen und den Spektren der Polarisationsmoleküle besteht also kein prinzipieller Unterschied, sondern nur ein solcher bezüglich des Grades der Polarisationsbindung und der Mitwirkung der kinetischen Energie. Im allgemeinen wird, wie die Londonsche Theorie der Polarisationskräfte (473) zeigt, in dem in Frage kommenden Abstandsbereich die obere Kurve etwas fallen, jedenfalls aber weniger steigen als die untere Kurve und folglich die Verbreiterung der Linien vorwiegend nach Rot erfolgen, während nur in Ausnahmefällen der Verlauf der Kurven umgekehrt ist, also Violettverschiebung ergibt.

Durch die Potentialkurvendarstellung wird natürlich nur die Wechselwirkung des strahlenden Teilchens mit dem ihm nächst benachbarten erfaßt. In interessanter Weise hat kürzlich Kulp (460) die Wirkung aller umgebenden Teilchen mathematisch zu erfassen versucht und kommt dabei zu bestimmten Ausdrücken für die Größe der symmetrischen und unsymmetrischen Verbreiterung, die er mit Messungen von Füchtbauer und Mitarbeitern vergleicht und in guter Übereinstimmung findet.

Sind wir auch von einer quantitativen Theorie aller Verbreiterungserscheinungen, namentlich der Emissionslinien, noch weit entfernt, so ist das Wesen der auftretenden Erscheinungen auf Grund der hier nur angedeuteten Vorstellungen doch verständlich. Symmetrische und unsymmetrische Verbreiterungen aller Art sind an Linien fast aller Metalle und der meisten Gase in allen stromstarken Entladungen und besonders im Funken häufig beobachtet und beschrieben worden [s. (324), (366), (377), (440), (461), (478), (486), (487), (525)]. Die in den Sternspektren beobachteten Druckerscheinungen sucht man neuerdings zur Bestimmung der physikalischen Verhältnisse der lichtaussendenden Schicht der Strenatmosphären auszuwerten [s. (365), (522), (532)].

2. Druckkontinua.

Daß der Übergang von den Linienverbreiterungen zum Auftreten homogener Emissionskontinua sich schrittweise verfolgen läßt, weist Finkelnburg (384), (385) in Fortsetzung älterer, in Bericht I besprochener Versuche durch Untersuchung von Funkenentladungen in Wasserstoff von 1–30 Atm. Druck nach. Die hierbei

fast allein emittierten Balmerlinien des Wasserstoffs zeigten dabei eine mit wachsender Seriennummer zunehmende Verbreiterung, die bei Druckvergrößerung stark anwächst und, wie durch Photometerkurven veranschaulicht wird, allmählich ein homogenes Emissionskontinuum entstehen läßt. Aus den Eigenschaften dieser Hochdruckentladung ergibt sich klar, daß sie den Übergang zu dem gleich zu besprechenden Unterwasserfunken darstellt, nur sind die spektroskopischen Erscheinungen übersichtlicher wegen der Möglichkeit der Druckvariation. Die enorme Linienverbreiterung wird von Finkelnburg als die Folge eines durch die Ionen der Entladung bedingten interatomaren Starkeffekts aufgefaßt und die Entstehung des Kontinuums an Hand der Lanczosschen Theorie (464), (465) der Einwirkung starker elektrischer Felder auf das H-Atom diskutiert. Der im Abschnitt I, 2 dieses Berichts besprochene Effekt des Unstabilwerdens der höheren Elektronenbahnen wirkt natürlich bei dem starken interatomaren Feld der Funkenentladung, deren Stromdichte Finkelnburg zu $3{,}6 \cdot 10^6$ Amp./cm^2 berechnet, erheblich mit, so daß man das Wasserstoffdruckkontinuum auch als Grenzfall des Übergreifens des Atomgrenzkontinuums über die Seriengrenze nach langen Wellen zu ansehen kann.

Das Druckkontinuum des Wasserstoffs, bei dem man die Entstehung aus den einzelnen Linien noch deutlich verfolgen kann, bildet den Übergang von den Linienverbreiterungen zu den Emissionskontinua, deren Ursprung im einzelnen noch nicht klar ist und von denen besonders drei Typen vielfach untersucht worden sind, das kontinuierliche Unterwasserfunkenspektrum, das Spektrum explodierender Metalldrähte und die bei hochkapazitiven Entladungen auch bei geringem Gasdruck auftretenden Kontinua.

Die Andersonschen Versuche (I 1, 2, 3) über die Explosion sehr dünner Metalldrähte durch plötzliche Kondensatorentladungen, die im Bericht I, S. 20 eingehend beschrieben wurden, sind, abgesehen von einer Arbeit von Eckstein und Freeman (379) mit Lithium, nicht fortgesetzt worden. Andersons Ergebnisse (Verbreiterung der Emissionslinien mit wachsendem Gasdruck, Selbstumkehr, Auftreten eines unabhängigen kontinuierlichen Grundes, schließlich Übergang in ein gleichmäßiges, blendend helles Kontinuum) stimmen aber mit dem Befund an den andern statistischen Kontinua so gut überein, daß aller Deutung in der gleichen Richtung liegen muß. Beim kontinuierlichen Unterwasserfunkenspektrum (s. Bericht I, S. 19) findet Hukumoto (425) eine dem Molekülspektrum des H_2 ähnliche Intensitätsverteilung, wenn er zu dem H_2-Kontinuum noch die „verschmierte" Emission des Viellinienspektrums hinzunimmt. Da in der Emission im Flüssigkeitsfunken schon die Anwesenheit von H_2 als sehr unwahrscheinlich, das Vorherrschen des H_2 in der Entladungsbahn aber als unmöglich bezeichnet werden muß, ist dieser Beobachtung kein großes Gewicht beizulegen.

Wertvoll ist die Untersuchung von H. Stuecklen (524), die aus der Intensitätsverteilung einer als Umkehrerscheinung in Absorption auftretenden *CuH*-Bande bei 2240 ÅE die Temperatur der umkehrenden Schicht des Unterwasserfunkens zu etwa 3000° abs. bestimmt. Diese Messung ist wichtig, weil sie eindeutig zeigt, daß wir im emittierenden Teil des Funkens mit ganz wesentlich höheren Temperaturen zu rechnen haben. Diese war ja auch von Wyneken (I, 311) auf Grund der Messung der Intensitätsverteilung im Unterwasserfunkenspektrum zu 10000° abs. bestimmt und später in Übereinstimmung damit von Wrede (565) nach einer andern Methode zu 7500–10000° abs. je nach der Größe der Funkenenergie gefunden worden. Bei der Untersuchung der Intensität des Unterwasserfunkenspektrums in Abhängigkeit von der Funkenenergie fand Wrede eine Verschiebung des Intensitätsmaximums mit wachsender Energie nach kurzen Wellen zu entsprechend dem Wienschen Gesetz und schloß daraus auf das Vorliegen von Temperaturstrahlung im Unterwasserfunken. Die von ihm selbst mitgeteilte Abhängigkeit der Verschiebung von der Natur des Elektrodenmaterials zeigt aber doch, daß unserer Erwartung entsprechend ein Zusammenhang des Kontinuums mit der Metallemission vorhanden ist und stützt die Deutung als statistisches Kontinuum. Auf den Zusammenhang der Violettverschiebung mit der gleichartigen, von Finkelnburg (384) im Wasserstoffdruckkontinuum bei steigendem Druck gefundenen Erscheinung sei nur hingewiesen. Daß neben der Überlagerung abnorm verbreiterter Linien auch noch echte Kontinua an der Emission beteiligt sind, erscheint sehr wahrscheinlich. Genaueres läßt sich hierüber aber zur Zeit noch nicht aussagen.

3. Die statistischen Kontinua.

Bei den bisher besprochenen Kontinua ist die Beteiligung verbreiterter Linien am Zustandekommen des Kontinuums bei dem hohen Druck wohl sicher. Schwieriger liegt der Fall bei den kontinuierlichen Emissionsspektren, die Hulburt (428), (429) bei hochkapazitiven Entladungen in H_2, N_2, O_2 und He von 30–60 mm Druck gefunden hat, und ganz besonders bei den sehr intensiven Kontinua, die Anderson (325)

bei stromstarken Entladungen in Vakuumröhren bei Drucken zwischen 0,1 und 10 mm eingehend untersucht hat. Allen diesen kontinuierlichen Spektren ist gemeinsam, daß ihre Erscheinung unabhängig von der Natur des Füllgases ist, und Anderson hat auch die Unabhängigkeit vom Material der Röhre ausdrücklich festgestellt. Scheint dadurch gesichert, daß wir es auch hier mit statistischen Kontinua zu tun haben, weil individuelle Effekte fehlen, so ist doch der Mechanismus ihrer Emission noch unklar.

Von den eigenartigen Wirkungen stromstarker Entladungen gibt Andersons Arbeit (335) ein interessantes Bild. Er bestimmt aus den elektrischen Daten seiner Versuchsanordnung (1–2 F Kapazität, 35000 Volt) die Stromdichte während der Entladung und stellt fest, daß die spektroskopischen Erscheinungen lediglich von dieser abhängen. Bei 10000 Amp./cm² tritt ein gleichmäßig kontinuierliches Spektrum auf, das bei steigender Stromdichte bald die zuerst noch vorhandenen Funkenlinien des Füllgases verdeckt. Die Intensität des Kontinuums strebt mit wachsender Stromdichte einem durch Selbstabsorption bedingten Grenzwert zu, was daraus hervorgeht, daß bei 30000 Amp./cm² die Intensität bei end-on-Betrachtung nicht größer ist als bei Querbeobachtung (Röhrendurchmesser 20 mm). Ähnlich starke Selbstabsorption hatte ja Anderson (I 1, 2, 3) auch bei seinen Explosionskontinua gefunden.

In dem kontinuierlichen Spektrum, das bei höchster Stromdichte ganz linienfrei ist, treten bei etwas geringerer Stromdichte bei Arbeiten mit Quarzröhren einige Siliziumlinien auf, und zwar die *Si*-I-Linien in Absorption, ferner in Emission stark verbreitert einige *Si*-II-Linien und endlich einige scharfe *Si*-III-Linien. Mit dem Auftreten der *Si*-Linien hängt noch eine interessante Erscheinung zusammen. Bei Entladungen in dünnen Kapillaren stellte Anderson ein Ausweiten der Kapillaren bei gleichzeitigem Auftreten von schwarzem Siliziumbelag und von Sauerstoff fest. Die Untersuchung der auftretenden *Si*- und O_2-Mengen ergab, daß diese durch SiO_2-Zersetzung (Abbau der Quarzwand) entstanden sein mußten, ein Beweis für die enorme Wirkung der Entladungen.

Anderson maß schließlich mit dem Thermokreuz die Energieverteilung des Spektrums aus und fand, daß nach Elimination der Emissionslinien der Verlauf im Bereich 8000–4000 ÅE dem eines Planckschen Strahlers von 10000° abs. gleicht, unterhalb 4000 ÅE aber gegenüber letzterem stark absinkt. Die Intensitätsverteilung ist also die eines 10000°-Strahlers, die absolute Intensität aber ist wesentlich höher, und zwar entspricht sie bei 3500 ÅE der eines Planckschen Strahlers von 19000°, bei 4500 ÅE der eines solchen von 33000° und bei 7000 ÅE sogar der eines Planckschen Strahlers von 52000° abs.

Literaturverzeichnis.

(Nr. 1–323 s. Bericht I in dieser Zeitschrift Bd. **31**, 1, 1930.)

324) C. W. Allen, Phys. Rev. **39**, 42, 1932 (Verbreit.).
325) J. A. Anderson, Astroph. Journ. **75**, 394, 1932 (Stat. Kont.).
326) B. Arakatsu, Y. Ota u. K. Kimura, Mem. Fac. Sc. Agric. Taihoku Imp. Univ. **5**, 13, 1932 (*H*).
327) M. Asterblum, Zeitschr. f. Phys. **43**, 427, 1927 (*Hg*).
328) J. Baillard u. D. Chalonge, Journ. de Phys. et le Radium (7) **3**, 53, 1932 (*H*).
329) S. Barrat und A. R. Bonar, Phil. Mag. **9**, 519, 1930 (*Cd*).
330) H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. **25**, 378, 1924 (Grenzkont.).
331) H. Bartels, Phys. Zeitschr. **31**, 1016, 1930 (Grenzkont.).
332) H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. **73**, 203, 1931 (Grenzkont.).
333) Z. Bay, W. Finkelnburg u. W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **11**, 351, 1931 (*H*).
334) Z. Bay u. W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. **59**, 48, 1929 (H_2).
335) E. Bengtsson u. R. Rydberg, Zeitschr. f. Phys. **59**, 540, 1930 (Prädiss.).
336) H. Beutler u. H. Levi, Zeitschr. f. Elektrochem. **38**, 589, 1932 (Alkalihalog.).
337) S. S. Bhatnagar, D. L. Shrivastava, K. N. Mathur u. R. K. Sharma, Phil. Mag. **5**, 1226, 1928 (Halog.).
338) C. Boeckner, Bur. of Standards Journ. of Res. **6**, 277, 1931 (Grenzkont.).
339) M. Born u. W. Heisenberg, Phys. Zeitschr. **23**, 388, 1924 (Alkalihalog.).
340) W. G. Brown u. G. E. Gibson, Phys. Rev. **40**, 529, 1932 (Halog.).
341) P. ten Bruggencate, Naturwiss. **18**, 113, 1930 (H_2).
342) J. Brzozowska, Zeitschr. f. Phys. **63**, 577, 1930 (*Hg*).
343) J. Brzozowska, C. R. Soc. Pol. de Phys. **5**, 207, 1931 (*Hg*).
344) K. Butkow, Zeitschr. f. Phys. **71**, 678, 1931 (*Hg*-Halogenide).
345) D. Chalonge, C. R. **191**, 128, 1930 (H_2).
346) D. Chalonge, C. R. **192**, 1551, 1931 (H_2).
347) D. Chalonge, Journ. de Phys. et le Radium **2**, 104, 1931 (H_2).
348) D. Chalonge u. Ny Tsi Zé, C. R. **190**, 632, 1930 (H_2).
349) D. Chalonge u. Ny Tsi Zé, C. R. **190**, 425, 1930 (*H*).
350) D. Chalonge u. Ny Tsi Zé, Revue d'Optique théorique et instrumentale **9**, 145, 1930 (H_2).
351) D. Chalonge u. Ny Tsi Zé, Journ. de Phys. et le Radium **1**, 416, 1930 (H_2).
352) G. Cillié, Monthly Not. **92**, 820, 1932 (*H*-Grenzkont.).
353) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **70**, 662, 1931 (Elektr.-Bremskont.).

354) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **70**, 667, 1931.
355) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **70**, 679, 1931.
356) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **72**, 392, 1931.
357) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **73**, 662, 1932.
358) W. M. Cohn, Zeitschr. f. Phys. **75**, 544, 1932.
359) W. M. Cohn, Phys. Zeitschr. **32**, 559, 1931.
360) W. M. Cohn, Astron. Nachricht. **245**, 377, 1932.
361) H. Cordes, Zeitschr. f. Phys. **74**, 34, 1932 (Halog.).
362) H. Cordes u. H. Sponer, Zeitschr. f. Phys. **63**, 334, 1930 (Halog.).
363) H. Cordes u. H. Sponer, Zeitschr. f. Phys. **79**, 170, 1932 (Halog.).
364) W. Cram u. I. G. Winans, Phys. Rev. **41**, 378, 1932 (*Cd*).
365) W. H. McCrea, Zeitschr. f. Phys. **57**, 367, 1929 (Verbreit.).
366) H. Crew, Phil. Mag. **7**, 312, 1929 (Verbreit.).
367) W. H. Crew u. L. H. Dawson, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 261, 1928 (*Hg*).
368) W. H. Crew u. W. N. Thornton, Journ. Opt. Soc. Amer. **19**, 358, 1929 (*Hg*).
369) A. K. Datta, Zeitschr. f. Phys. **77**, 404, 1932 (Halogenwasserst.).
370) A. K. Datta u. M. N. Saha, Bull. Acad. Allahabad **1**, 19, 1931 (Mehratom. Mol.).
371) S. C. Deb, Bull. Acad. Allahabad **1**, 92, 1931 (Mehratom. Mol.).
372) M. S. Desai, Bull. Acad. Allahabad **1**, 116, 1931 (Alkalihalog.).
373) J. M. Dewey, Phys. Rev. **35**, 155, 1930 (*He*-Grenzkont.).
374) J. M. Dewey, Phys. Rev. **35**, 1439, 1930 (Grenzkont.).
375) J. M. Dewey u. H. P. Robertson, Nature **121**, 709, 1928 (Grenzkont.).
376) R. W. Ditchburn, Proc. Roy. Soc. London **117**, 486, 1928 (K_2).
377) F. G. Dunnington u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **35**, 134, 1930 (Verbreit.).
378) A. K. Dutt, Proc. Roy. Soc. London **137**, 366, 1932 (Mehratom. Mol.).
379) L. Eckstein u. J. M. Freeman, Zeitschr. f. Phys. **64**, 547, 1930 (Explos. Sp.).
380) M. Eliashewich u. A. Terenin, Nature **125**, 856, 1930 (*Hg*).
381) W. Finkelnburg, Phys. Zeitschr. **31**, 1, 1930 (Kont. Gassp. I).
382) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **62**, 624, 1930 (H_2).
383) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **66**, 345, 930 (H_2).
384) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **70**, 375, 1914 (*H*-Verbreit.).
385) W. Finkelnburg, Phys. Zeitschr. **33**, 388, 1932 (*H*-Verbreit.).
386) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **81**, 781, 1933 (*Hg-Ar*).
387) W. Finkelnburg u. W. Weizel, Zeitschr. f. Phys. **68**, 577, 1931 (H_2).
388) W. Finkelnburg, H. J. Schumacher u. G. Stieger, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **15**, 127, 1931 (Cl_4O).
389) W. Finkelnburg u. W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. **79**, 69, 1932 (O_4).
390) Foote, Meggers u. Chenault, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 541, 1924.
391) P. D. Foote, A. E. Ruark u. R. L. Chenault, Phys. Rev. **37**, 1685, 1931 (*Hg*).
392) W. E. Forsythe u. M. A. Easley, Phys. Rev. **38**, 150, 1930 (*Hg*).
393) J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachricht. **1928**, 241 (Prädiss.).
394) J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **18**, 88, 1932 (Prädiss.).
395) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **58**, 198, 1930 (Verbreit.).
396) G. E. Gibson, Phys. Rev. **39**, 550, 1932 (Int. Mol.-Kont.).
397) G. E. Gibson u. N. S. Bayliss, Phys. Rev. **41**, 388, 1932 (Halog.).
398) G. E. Gibson u. K. Ramsberger, Phys. Rev. **30**, 598, 1928 (Halog.).
399) G. E. Gibson u. O. K. Rice, Phys. Rev. **39**, 551, 1932.
400) L. Goldstein, C. R. **193**, 485, 1931 (H_2).
401) B. Grundström u. E. Hulthén, Nature **125**, 634, 1930 (Prädiss.).
402) M. C. F. Goodeve u. J. I. Wallace, Trans. Farad. Soc. **26**, 254, 1930 (Cl_2O).
403) H. Hamada, Nature **127**, 555, 1931 (*Hg*, *Zn*, *Cd*).
404) H. Hamada, Phil. Mag. **12**, 50, 1931 (*Hg*).
405) R. Hamer u. C. K. Rizer, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 122, 1928 (Halog.).
406) S. Hargreaves, Cambr. Phil. Soc. **25**, 75, 1929 (Grenzkont.).
407) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932 (Mehratom. Mol.).
408) A. Henrici, Zeitschr. f. Phys. **77**, 35, 1932 (Mehratom. Mol.).
409) G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. **61**, 604, 1930 (Prädiss.).
410) G. Herzberg, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **10**, 189, 1930 (Prädiss.).
411) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 207, 1931 (Prädiss.).
412) G. Herzberg u. G. Scheibe, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **7**, 390, 1930 (Mehratom. Mol.).
413) E. Hiedemann, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**, 28, 1929 (H_2).
414) F. T. Holmes, Phys. Rev. **35**, 652, 1930 (Verbreit.).
415) J. Holtsmark, Zeitschr. f. Phys. **34**, 722, 1925 (Verbreit.).
416) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **35**, 1133, 1930 (*He*).
417) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **36**, 784, 1930 (*He*).
418) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **18**, 581, 1929 (H_2).
419) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **18**, 585, 1929 (H_2).
420) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **18**, 597, 1929 (H_2).
421) Y. Hukumoto, Nature **125**, 975, 1930 (H_2).
422) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **19**, 301, 1930 (H_2).
423) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **19**, 773, 1930 (H_2).
425) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **20**, 433, 1931 (H_2, Unterw.-Funke).
426) Y. Hukumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. **26**, 433, 1931.
427) Y. Hukumoto, Phys. Rev. **42**, 313, 1932 (Mehratom. Mol.).
428) E. O. Hulburt, Phys. Rev. **36**, 13, 1930 (Druckkont.).
429) E. O. Hulburt, Science (N. S.) **72**, 115, 1930 (Druck).
430) H. Hulubei, C. R. **193**, 154, 1931 (*Hg*).
431) T. Iredale u. W. Mills, Proc. Roy. Soc. London **133**, 430, 1931 (Mehratom. Mol.).

432) A. Jablonski, Zeitschr. f. Phys. **70**, 723, 1931 (Druckverbr.).
433) C. K. Jen, Phys. Rev. **42**, 588, 1932 (H^-).
434) H. Jensen, Zeitschr. f. Phys. **80**, 448, 1933 (Verbreit.).
435) W. Kapuscinski, Bull. Acad. Pol. **1930**, 453 (*Zn*).
436) C. Kenty, Phys. Rev. **40**, 633, 1932 (Verbreit.).
437) H. Kessel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 616, 1931 (Grenzkont., *HgAr*).
438) M. Kimura, Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo Sc. Pap. **363**, 150, 1932 (Mehratom. Mol.).
440) H. Krefft, Naturwiss. **19**, 269, 1931 (Verbreit.).
441) H. Krefft, Phys. Zeitschr. **32**, 948, 1931 (Grenzkont.).
442) H. Krefft, Zeitschr. f. Phys. **77**, 752, 1932 (Grenzkont.).
443) H. Krefft u. R. Rompe, Naturwiss. **19**, 269, 1931 (*Tl*-Edelgas).
444) H. Krefft u. R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **73**, 681, 1932 (Metalledelgas).
445) V. Kondratjew, Zeitschr. f. Phys. **63**, 322, 1930 (Flammen).
446) N. V. Kremenewsky, Verh. Opt. Inst. Leningrad **7**, 8, 1931 (*Hg*).
447) N. V. Kremenewsky, Zeitschr. f. Phys. **71**, 792, 1931 (*Hg*).
448) W. Kroebel, Zeitschr. f. Phys. **56**, 114, 1929 (*Hg*).
449) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **62**, 300, 1930 (Prädiss.).
450) J. Kudar, Zeitschr. f. Phys. **57**, 705, 1929 (Grenzkont.).
451) H. Kuhn, Naturwiss. **16**, 352, 1928 (*Hg*).
452) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **61**, 805, 1930 (Grenzkont.).
453) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **63**, 458, 1930 (Molekülkont.).
454) H. Kuhn, Naturwiss. **18**, 332, 1930 (Polaris.-Banden).
455) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **72**, 462, 1931 (*Hg*).
456) H. Kuhn, Zeitschr. f. Phys. **76**, 782, 1932 (Polaris. Molek.).
457) H. Kuhn, Zeitschr. Phys. Chem. B **19**, 217, 1932.
458) H. Kuhn und K. Freudenberg, Zeitschr. f. Phys. **76**, 38, 1932 (*Hg*).
459) H. Kuhn u. O. Oldenberg, Phys. Rev. **41**, 72, 1932 (*Hg*-Edelgas).
460) M. Kulp, Zeitschr. f. Phys. **79**, 495, 1932 (Druckverbreit.).
461) K. Asagoe, Sc. Rep. Tokyo Bunrica Daigaku (B) **1**, 47, 1930 (Druck).
462) R. Ladenburg, C. van Voorhis u. J. C. Boyce, Phys. Rev. **40**, 1018, 1932 (O_2).
463) M. Lambrey u. D. Chalonge, Journ. de Phys. et le Radium **10**, 99, 1929 (H_2).
464) C. Lanczos, Zeitschr. f. Phys. **65**, 431, 1930.
465) C. Lanczos, Zeitschr. f. Phys. **68**, 204, 1931.
466) W. Lasareff, Zeitschr. f. Phys. **64**, 598, 1930 (Druckverbreit.).
467) E. O. Lawrence u. N. E. Edlefson, Phys. Rev. **34**, 1056, 1929 (Grenzkont.).
468) E. O. Lawrence u. N. E. Edlefson, Rev. of Scient. Instr. (N. S.) **1**, 45, 1930 (H_2).
469) E. Lederle, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **17**, 353, 1932.
470) E. Lederle, Zeitschr. f. Phys. Chem. B. **17**, 362, 1932.
471) J. C. McLennan, H. D. Smith u. M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III **24**, 65, 1930 (O_4).
472) W. Lenz, Zeitschr. f. Phys. **80**, 423, 1933 (Verbreit.).
473) F. London, Zeitschr. f. Phys. **63**, 245, 1930.
474) F. W. Loomis u. S. W. Nile, Phys. Rev. **32**, 873, 1928.
475) H. Margenau, Phys. Rev. **39**, 860, 1932 (Druckverbreit.).
476) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932 (Druckverbreit.).
477) H. Margenau, Phys. Rev. **43**, 129, 1933 (Druckverbreit.).
478) E. Matayama, Journ. Opt. Soc. Amer. **21**, 792, 1931 (Verbreit.).
479) A. C. G. Mitchell, Journ. Frankl. Inst. **212**, 341, 1931.
480) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. of Stand. Journ. of Res. **2**, 489, 1929 (Grenzkont.).
481) F. L. Mohler u. H. R. Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 74, 1927 (*Cd*).
482) F. L. Mohler u. C. Boeckner, Phys. Rev. **37**, 1685, 1931.
483) S. Mrozowski, Zeitschr. f. Phys. **60**, 410, 1930 (*Hg*).
484) S. Mrozowski, Zeitschr. f. Phys. **62**, 314, 1930 (*Hg*, *Zn*, *Cd*).
485) S. Mrozowski, Phys. Rev. **36**, 1168, 1930 (*Hg*).
486) Nagaoka, Proc. Imp. Acad. Tokyo **6**, 146, 248, 252, 1930 (Verbreit.).
487) H. Nagashima, Sc. Rep. Tokyo Univ. Phys. Inst. **1**, 133, 1931 (Druck).
488) L. Nedelesky, Phys. Rev. **39**, 552, 1932.
489) J. L. Nickerson, Phys. Rev. **38**, 1907, 1931 (*He*).
490) W. M. Nielsen, Phys. Rev. **38**, 888, 1931 (*Hg*).
491) Ny Tsi Zé u. Choong Shin-Piaw, C. R. **195**, 309, 1932 (O_3).
492) J. Okubu u. Matayama, Nature **129**, 653, 1932 (*Hg*).
493) O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. **56**, 563, 1929.
494) M. Phillips, Phys. Rev. **39**, 905, 1932 (Grenzkont.).
495) M. Polanyi u. G. Schay, Zeitschr. f. Phys. **47**, 814, 1928.
496) F. Rasetti, Lincei Rend. **7**, 561, 1928 (Verbreit.).
497) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **112**, 14, 1926 (Grenzkont.).
498) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **125**, 1, 1929 (*Hg*).
499) Lord Rayleigh, Nature **127**, 10, 1931 (*Hg*).
500) Lord Rayleigh, Nature **127**, 125, 1931 (*Hg*).
501) Lord Rayleigh, Nature **127**, 662, 1931 (*Hg*).
502) Lord Rayleigh, Nature **127**, 854, 1931 (*Hg*).
503) Lord Rayleigh, Nature **128**, 724, 1931 (*Hg*).
504) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **132**, 650, 1931 (*Hg*).
505) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **135**, 617, 1932 (*Hg*).
506) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London **137**, 101, 1932 (*Hg*).
507) H. P. Robertson u. J. M. Dewey, Phys. Rev. **31**, 973, 1928 (Grenzkont.).
508) J. K. Robertson, K. A. McKimon u. W. H. Zinn, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 417, 1928 (*Hg*).
509) R. Rollefson, Phys. Rev. **35**, 1177, 1930 (*Hg*).
510) R. Rompe, Zeitschr. f. Phys. **74**, 175, 1932 (*Cs*).
511) F. Rother u. W. M. Cohn, Naturwiss. **18**, 155, 1930.
512) W. Scheib, Zeitschr. f. Phys. **60**, 74, 1930.

513) G. Scheibe, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **5**, 355, 1929.
514) H. D. Schmidt-Ott, Zeitschr. f. Phys. **69**, 724, 1931 (Alkalihalogenide).
515) L. Schütz-Mensing, Zeitschr. f. Phys. **61**, 655, 1930 (Verbreit.).
516) H. J. Schumacher u. R. V. Townend, Zeitschr. f. Phys. Chem. im Druck, 1933 (Cl_2O).
517) N. Siracusano, Cim. (N. S.) **5**, 273, 1928 (Halog.).
518) L. Sosnowski, C. R. **195**, 224, 1932 (*Cd*).
519) H. Sponer, Leipziger Vorträge 1931, 107 (Molekülkont.).
520) H. Sponer u. W. W. Watson, Zeitschr. f. Phys. **56**, 184, 1929 (Halog.).
521) G. Stenwinkel, Zeitschr. f. Phys. **62**, 201, 1930 (Prädiss.).
522) O. Struve, Astroph. Journ. **70**, 85, 1929 (Druckverbreit.).
523) E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **42**, 518, 1932 (O_3).
524) H. Stuecklen, Naturwiss. **19**, 248, 1930 (Unterwass.-Funke).
525) T. Suga, Astroph. Journ. **70**, 201, 1929 (*He*).
526) L. S. Taylor, Phys. Rev. **37**, 1684, 1931.
527) J. S. Townsend u. M. H. Pakkala, Phil. Mag. **14**, 418, 1932 (*He*).
528) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **54**, 372, 1929 (Grenzkont.).
529) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **71**, 720, 1931 (Grenzkont.).
530) L. A. Turner, Zeitschr. f. Phys. **65**, 464, 1930 (Prädiss.).
531) L. A. Turner, Zeitschr. f. Phys. **68**, 178, 1931 (Prädiss.).
532) A. Unsöld, Zeitschr. f. Phys. **59**, 353, 1930 (*H*).
533) H. C. Urey u. J. R. Bates, Phys. Rev. **34**, 1541, 1929 (Halog.).
534) H. C. Urey, G. M. Murphy u. J. A. Duncan, Rev. Scient. Instr. **3**, 497, 1932 (H_2).
535) S. Vencov, C. R. **189**, 279, 1929 (H_2).
536) D. S. Villars u. E. U. Condon, Phys. Rev. **35**, 1028, 1930 (Prädiss.).
537) H. Volkringer, Journ. de Phys. et le Radium **10**, 88, 1929 (*Hg*).
538) H. Volkringer, Ann. de Phys. **14**, 15, 1930 (*Hg*, *Zn*).
539) S. de Walden, Acta Phys. Pol. **1**, 223, 1932 (*Hg*).
540) E. Walles, Zeitschr. f. Phys. **80**, 267, 1933. London **122**, 201, 1929 (*Hg*, *Cd*, *Zn*).
541) I. M. Walter u. S. Barrat, Proc. Roy. Soc.
542) R. K. Waring, Phys. Rev. **32**, 435, 1928 (Metalldämpfe).
543) S. J. Wawilow u. L. A. Tummermann, Zeitschr. f. Phys. **54**, 270, 1929.
544) V. Weißkopf, Zeitschr. f. Phys. **75**, 287, 1932 (Verbreit.).
545) V. Weißkopf, Zeitschr. f. Phys. **77**, 398, 1932 (Verbreit.).
546) V. Weißkopf, Phys. Zeitschr. **34**, 1, 1933 (Verbreit.).
547) W. Weizel, Phys. Rev. **38**, 642, 1931 (*He*-Verbreit.).
548) W. Weizel, Hdb. d. Exp.-Phys. Erg.-Bd. I „Bandenspektren", 1931.
549) W. Weizel, H. W. Wolff u. H. E. Binkele, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **10**, 459, 1930 (*HBr*).
550) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 77, 1929 (Mehratom. Mol.).
551) K. Wieland, Zeitschr. f. Phys. **76**, 801, 1932 (Mehratom. Mol.).
552) K. Wieland, Zeitschr. f. Phys. **77**, 157, 1932 (Mehratom. Mol.).
553) J. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929 (*Cd*, *Zn*).
554) J. G. Winans, Phys. Rev. **36**, 1020, 1930 (*Hg*).
555) J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 107, 1931 (*Hg*).
556) J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 897, 1931 (*Hg*).
557) J. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 902, 1931 (*Hg*, *Zn*, *Cd*).
558) J. G. Winans, Phys. Rev. **38**, 583, 1931 (*Hg*).
559) J. G. Winans, Phys. Rev. **39**, 745, 1932 (*Hg*).
560) J. G. Winans, Phys. Rev. **41**, 388, 1932 (*Hg*).
561) J. G. Winans, Phys. Rev. **42**, 800, 1933 (*Hg*).
562) J. G. Winans u. R. Rollefson, Phys. Rev. **35**, 1436, 1930 (*Cd*).
563) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. London **99**, 362, 1922 (*Hg*).
564) R. W. Wood u. V. Voß, Proc. Roy. Soc. London **119**, 698, 1928 (*Hg*).
565) B. Wrede, Ann. d. Phys. **3**, 823, 1929 (Unterwass.-Funke).
566) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 507, 1930 (O_3).
567) K. Wurm, Zeitschr. f. Phys. **79**, 736, 1932 (Na_2).

Nachtrag bei der Korrektur.

568) B. T. Barnes, Phys. Rev. **36**, 1468, 1930 (*Hg-Wo*-Lampe).
569) S. P. Mc. Callum, L. Klatzkow u. J. E. Keyston, Nature **130**, 810, 1932 (*Ar*).
570) G. H. Cheesman u. H. J. Emeléus, Journ. Chem. Soc. **1932**, 2847, 1932 (Mehratomig. Mol.).
571) S. C. Deb u. B. Muskerjee, Acad. Sci. U. P. India Bull. **1**, 110, 132 (Mehratomig. Mol.).
572) J. Franck u. H. Kuhn, Naturwiss. **20**, 923, 1932 (Diss.-Spektr.).
573) L. Goldstein, Journ. de Phys. et le Radium **4**, 44, 1933 (H_2).
574) L. Goldstein, Journ. de Phys. et le Radium **4**, 123, 1933 (Diss.-Spektr.).
575) H. Hamada, Nature **130**, 811, 1932 (*Na*).
576) C. K. Jen, Phys. Rev. **43**, 540, 1933 (El.-Aff.-Sp.).
577) G. B. Kistiakowsky, Rev. Sci. Instrum. **2**, 549, 1931 (H_2).
578) M. Krocsak u. G. Schay, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **19**, 344, 1932 (K_2).
579) H. Kuhn u. S. Arrhenius, Zeitschr. f. Phys. **82**, 716, 1933.
580) R. Ladenburg u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **43**, 315, 1933 (O_3).
581) H. Margenau, Phys. Rev. **43**, 374, 1933 (Druckverbreit.).
582) M. Minnaert, Zeitschr. f. Atrophys. **1**, 209, 1930 (Corona).
583) F. L. Mohler, Phys. Rev. **43**, 374 1933 (Rekomb. Sp.).
584) L. Nedelesky, Phys. Rev. **42**, 641, 1932 (Elektr.-Strahl.).
585) O. Oldenberg, Phys. Rev. **43**, 501, 1933 (Halog.).
586) O. Oldenberg, Phys. Rev. **43**, 534, 1933 (El.-Aff.-Sp.).
587) J. K. Robertson, Phil. Mag. **14**, 795, 1932 (*Hg*, *Cd*).
588) G. K. Rollefson u. J. H. Booher, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1728, 1931.

Karlsruhe, 1. März 1933, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 8. April 1933.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Dielektrizitätskonstanten verdünnter starker Elektrolyte.

Von M. Jeżewski und J. Kamecki.

1. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) sind die möglichen Fehlerquellen, die in der Resonanzmethode bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) leitender Flüssigkeiten auftreten können, untersucht worden. Es wurde nachgewiesen, daß die Fehlerquellen beseitigt werden können und die Methode einwandfreie Resultate geben kann. Mit der zweckmäßig modifizierten Methode haben wir die DK verschiedener wäßriger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Die vorliegende Arbeit gibt die Einzelheiten der Messungen wieder.

In der oben zitierten Arbeit ist experimentell nachgewiesen worden, daß, wenn man den Resonanzkreis auf zwei solche Kapazitäten C_1 und C_2 beiderseits des Maximum der Resonanzkurve einstellt, die denselben Ausschlägen des Galvanometers entsprechen, der Wert der Kapazität $\frac{C_1 + C_2}{2}$ gänzlich unabhängig von der Größe des parallel geschalteten Widerstandes und von der mit demselben verbundenen Höhe der Resonanzkurve ist. Diese Eigenschaft der Resonanzkurven wurde von uns ausgenützt in einer Weise, die in der erwähnten Arbeit beschrieben worden ist. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß bei Messungen der zu erwartenden kleinen Änderungen der DK größte Vorsicht geboten ist, wollten wir uns noch einmal unwiderlegbar von der Zuverlässigkeit der Methode überzeugen. Unser Leitgedanke war der folgende: Wenn der Meßkondensator mit Wasser gefüllt ist, wird die Resonanzkurve hoch und scharf, wenn er aber Elektrolytlösung enthält, wird die Resonanzkurve wegen der größeren Leitfähigkeit niedrig und flach; wenn in letzterem Fall die Änderung der DK scheinbar wäre und von der Deformation oder Verschiebung der Resonanzkurve hervorgerufen würde, müßten wir dieselbe Änderung mit dem mit Wasser gefüllten Kondensator bei parallel eingeschaltetem kapazitätsfreiem Widerstand erhalten.

Wie vorher nachgewiesen worden ist, besitzt ein kurzer, dünner, mit konzentrierter Elektrolytlösung befeuchteter Faden keine merkliche Kapazität. Der Versuch kann somit ausgeführt werden. Wir haben mehrere Male die Kapazität des mit Wasser gefüllten Kondensators (die verwendeten Kondensatoren sind weiter unten beschrieben) gemessen, und danach haben wir mehrere Male dieselbe Kapazität bestimmt, jedesmal aber wurde mit dem Einschalten des Kondensators gleichzeitig ein paralleler Widerstand eingeschaltet. In solcher Weise haben wir verschiedene Resonanzkurven erhalten, die mit denselben bei Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration auftretenden identisch waren. Die Messungen wurden abwechselnd ohne und mit parallelem Widerstand ausgeführt. Ein Auszug aus den erhaltenen Resultaten ist in Tabelle I gegeben.

Tabelle I.

Kapazität des mit Wasser gefüllten Kondensators (Widerstand etwa 1000000 Ohm)	Kapazität des mit Wasser gefüllten Kondensators mit parallel geschaltetem Widerstand	Die Größe des Widerstandes in Ohm
392,2	392,2	etwa 20000
391,8	392,4	etwa 12000
392,6	391,6	etwa 9000

Wenn man berücksichtigt, daß die benutzten Widerstände während der Messung infolge Austrocknung sich ändern, ist die Übereinstimmung befriedigend.

Bei noch kleineren Widerständen erhalten wir infolge der geringen Genauigkeit der Kapazitätseinstellung wegen der Verflachung der Resonanzkurve größere Differenzen; doch beträgt das Mittel aus zehn Messungen mit einem Widerstand von 5000 Ohm 391,88 Skalenteile, das Mittel aus zehn Messungen ohne Widerstand dagegen 391,93 Skalenteile. Die Übereinstimmung ist also vorzüglich. Durch diesen Versuch wurde nachgewiesen, daß die Methode immer dieselben Resultate (in den Grenzen der Meßfehler) für die Kapazität des mit Wasser gefüllten Kondensators gibt, trotz des Einschaltens verschiedener paralleler Widerstände und der davon herrührenden Dämpfung.

Wir erhielten jedoch keine übereinstimmenden Resultate, wenn der Resonanzkreis auf das Maximum der Resonanzkurve eingestellt wurde. Je nach dem Bau des Senders und dem Grad der Kopplung zwischen Erreger- und Resonanzkreis erhielten wir eine scheinbare Zu- oder Abnahme der Kapazität des Kondensators mit Wasser. Wir möchten hervorheben, daß wir beim Einstellen des Resonanzkreises auf Resonanz und ohne Kompensation der Frequenzänderung des Erregerkreises, wie es die früheren

1) M. Jeżewski, Physik. Zeitschr. **34**, 88, 1933.

Verfasser machten, eine kleinere oder größere Zunahme oder sogar auch eine Abnahme der DK der Elektrolytlösungen mit steigender Konzentration erhalten können, je nach dem Bau des Senders und dem Grad der Kopplung. In dieser Weise haben wir festgestellt, daß es bei leitenden Flüssigkeiten unzulässig ist, aus der Verschiebung des Resonanzpunktes auf die Änderung der DK der Elektrolytlösung einen Schluß zu ziehen.

Bei dem von uns verwendeten Verfahren aber sind die Ergebnisse von dem Grad der Kopplung und auch in gewissen Grenzen von dem Bau des Senders (mit Ausnahme der stärksten Kopplung beim Sender II, siehe zitierte Arbeit) unabhängig.

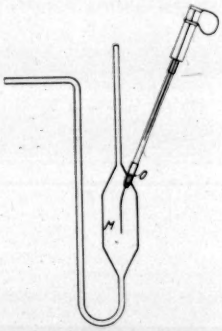

Fig. 1. Kondensator A.

2. Wir haben verschiedene Kondensatoren, die wir mit A, B, C, D bezeichnet haben, erprobt. Zuerst haben wir die Kondensatoren A, B und C, die in Fig. 1 und 2 dargestellt sind, gebraucht. Der Kondensator A ist aus Messing gefertigt. Im Messinggefäß M ist ein Röhrchen O hartgelötet. Ein Glasröhrchen, in welches ein Platindraht eingeschmolzen ist, wurde ins Röhrchen O mit Siegellack gekittet. Die Messungen mit diesem Kondensator gaben nicht übereinstimmende Resultate. Das rührt von dem Umstand her, daß die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen im Messinggefäß sehr schnell zunimmt, infolgedessen ändert sich die Gestalt der Resonanzkurve stetig während der Messungen und macht die genaue Einstellung der Kapazität des veränderlichen Kondensators unmöglich.

Der Kondensator B besteht aus einem Glasgefäß, in welchem zwei Platinplättchen von 6 mm Durchmesser in einer Entfernung von etwa 8 mm sich befinden. Die Plättchen sind an die Enden zweier Platindrähte geschweißt, die in ein Glasgefäß eingeschmolzen sind. Der Kondensator C ist ganz derselben Bauart, nur sind die Belegungen von zwei Platindrähten gebildet, die in ein Glasgefäß eingeschmolzen sind. Die beiden Glasgefäße sind auf der Außenseite versilbert und stark verkupfert. Eine von den inneren Elektroden ist mit der äußeren Belegung verbunden. Jeder von den Kondensatoren ist mit je einem Schalter, der in der vorher veröffentlichten Arbeit beschrieben worden ist, versehen.

Die Messungen mit den Kondensatoren B und C gaben ziemlich übereinstimmende Resultate. Wir haben also mit ihnen eine Reihe von Messungen der DK verschiedener Elektrolytlösungen ausgeführt und gefunden, daß die DK mit wachsender Konzentration stark zunehmen. Je größer die Leitfähigkeit war, desto größer war die Zunahme der DK. Wie es sich gezeigt hat, bedingt dies die Anwesenheit der Glaswand zwischen der äußeren und inneren Belegung[1]). Die Kapazität des Kondensators solcher Bauart besteht aus zwei parallelgeschalteten Kapazitäten: 1. die Kapazität zwischen zwei Platinplättchen (bzw. zwischen Platindrähten im Kondensator C); 2. die Kapazität zwischen dem inneren Plättchen und der äußeren Belegung. Die letztere besteht aus zwei in Reihe geschalteten Kapazitäten: 1. die Kapazität des inneren Plättchens gegen die innere Oberfläche der Glaswand, 2. die Kapazität zwischen der inneren und äußeren Oberfläche der Glaswand. Nach Anfüllung der Gefäße mit Elektrolytlösung sind zwei von diesen drei Kondensatoren durch Leiter geschlossen. Parallel

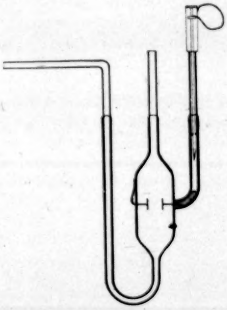

Fig. 2. Kondensator B. Im Kondensator C befinden sich statt zwei Plättchen nur zwei Platindrähte.

1) Auf diese Tatsache und auf die Möglichkeit, daß Glaswände und äußere metallische Belegung einen Fehler in dieser Hinsicht bedingen können, hat uns Herr Geheimrat M. Wien aufmerksam gemacht. Für seine wertvollen Bemerkungen und Hinweise auf einige kontrollierende Versuche sprechen wir ihm unseren verbindlichsten Dank aus.

zu der Hauptkapazität C zwischen zwei Platinplättchen (Fig. 3a) erhalten wir ein System von zwei in Reihe geschalteten Kapazitäten C_1 und C_2, von denen eine mit einem Leiter vom Widerstand R geschlossen ist. Ein solches System ist

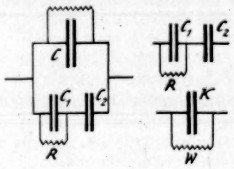

Fig. 3.

einer Kapazität K mit parallelgeschaltetem Widerstand W gleichwertig (Fig. 3b). Mit Hilfe von Widerstandsoperatoren bekommen wir die Gleichung:

$$\frac{\frac{R}{i\omega C_1}}{R+\frac{1}{i\omega C_1}}+\frac{1}{i\omega C_2}=\frac{\frac{W}{i\omega K}}{W+\frac{1}{i\omega K}},$$

aus welcher wir erhalten:

$$K=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}\cdot\frac{\frac{1}{C_1}+\omega^2R^2(C_1+C_2)}{\frac{1}{C_1+C_2}+\omega^2R^2(C_1+C_2)}$$

oder

$$K=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}\cdot\frac{1+\frac{1}{\omega^2R^2C_1(C_1+C_2)}}{1+\frac{1}{\omega^2R^2(C_1+C_2)^2}}$$

und

$$W=R\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)+\frac{1}{\omega^2C_2^2R}.$$

$$\text{Wenn } R=\infty,\ K=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}.$$

$$\text{Wenn } R=0,\ K=C_2.$$

Wenn also der Widerstand R von ∞ bis 0 abnimmt, wächst die Kapazität K, und zwar von $\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}$ bis C_2. Die Resonanzmethode gibt aber die Summe der Kapazitäten $C+K$. Es folgt daraus eine scheinbare Zunahme der gemessenen Kapazität mit wachsender Leitfähigkeit, also auch die scheinbare Zunahme der DK bei wachsender Konzentration. Um diesen Fehler zu verringern, muß man die Kapazität C_2 möglichst klein machen. Man kann z. B. die äußere Belegung von der Glaswand entfernen und das Glasgefäß in einem metallischen Behälter unterbringen. Oder man kann die metallische Hülle überhaupt beseitigen. Wir wollen aber betonen, daß diese Mittel die schädliche Kapazität in Kondensatoren solcher Bauart verkleinern, aber niemals beseitigen können. Wir haben die Kapazität der äußeren Oberfläche des Glasgefäßes (die mit Kupfer bedeckt worden ist) gegen einen Messingzylinder von 8 cm Durchmesser gemessen und 8,6 $\mu\mu$F gefunden. Dann haben wir den Messingzylinder weggenommen und alle Gegenstände möglichst weit entfernt. Die Kapazität der äußeren Hülle des Gefäßes gegen die Erde betrug dann noch 3,4 $\mu\mu$F. Das ist schon so wenig, daß die Vergrößerung der Kapazität infolge der Leitfähigkeit unmerklich sein dürfte.

Wir haben dann das Kupfer von der Außenseite des Glasgefäßes beseitigt und die DK der KCl-Lösungen bis Konzentration 0,001-normal gemessen. Der Elektrolytkondensator hing frei in der Luft an zwei kurzen starken Drähten. Es wurde fast keine Änderung der DK gegen DK des Wassers gefunden im Gegensatz zu früheren Ergebnissen. Leider ist die Genauigkeit der Messungen infolge der Inkonstanz der Temperatur nicht groß.

Man kann also trotz der Fehlerfreiheit der Kapazitätsmessungsmethode falsche Resultate für DK der Elektrolytlösungen erhalten, wenn nämlich in Reihe mit dem Elektrolytkondensator ein zweiter Kondensator geschaltet ist. Der zweite Kondensator kann wie in unserem Falle einen Teil des Elektrolytkondensators bilden.

Wir konstruierten dann einen Kondensator, der aus einem Platindraht im Platingefäß besteht. Die Veränderlichkeit der Füllhöhe verursachte aber Fehler, die größer waren als die

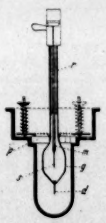

Fig. 4. Kondensator D.

Änderungen der Kapazität infolge der DK-Änderungen. Endlich wurde von uns der Elektrolytkondensator D, der in Fig. 4 dargestellt ist, konstruiert und für die Messungen verwendet.

Das Gefäß wurde aus Platinblech von 0,1 mm Stärke gedrückt (ausgeführt bei der Firma W. C. Heraeus, Hanau), außen stark verkupfert, abgedreht und vernickelt. Der innere Platindraht d wurde ins Glasrohr g eingeschmolzen, und das Glasrohr in der Glasplatte p mit Siegellack befestigt. In das Glasrohr r wurde das Messingröhrchen m mit Siegellack eingekittet. Im Messingröhrchen bewegte sich mit Reibung ein Stahlstift s von 0,5 mm Stärke, der bei der Bewegung nach unten an ein trichterförmiges Köpfchen des Platindrahtes stößt. Die Füllhöhe übt keinen Einfluß auf die gemessene Kapazität im Kondensator D aus.

Zwar existiert auch in diesem Kondensator eine Kapazität, die parallel zur Hauptkapazität geschaltet wurde und die bei wachsender Leitfähigkeit zunimmt (zwischen dem unteren Teil des Stahlstiftes und der äußeren Platinhülle), jedoch hat diese Zunahme nur die Größe eines Meßfehlers. Wir haben übrigens die entsprechende Korrektion berücksichtigt. Die Korrektion wurde in folgender Weise gefunden: Nach Ausführung der Messungen ist der Platindraht beseitigt und das Glasrohr zugeschmolzen worden. Dann wurde der Kondensator mit Elektrolytlösungen derselben Konzentration wie bei den Messungen gefüllt und seine Kapazität gemessen.

Von der Tatsache, daß der Kondensator D Resultate gibt, die unabhängig von der Leitfähigkeit untersuchender Substanzen sind, überzeugen folgende Versuche: Wir haben die Kapazität des Kondensators gemessen, der mit verschiedenen Elektrolytlösungen von der gleichen Leitfähigkeit gefüllt war, z. B. 0,0005-normale Lösung von HCl und 0,002-normale Lösung von $MgSO_4$ und haben verschiedene Resultate erhalten (Kapazität des Kondensators mit HCl-Lösung = 232,3 Skalenteile, mit $MgSO_4$-Lösung = 234,4 Skalenteile). Bei zahlreichen Messungen stießen wir auch auf solche Lösungen, die dieselbe DK, aber verschiedene Leitfähigkeit haben, z. B. 0,008-normale Lösung von KCl (Kapazität = 234,03) und 0,002-normale Lösung von $CuSO_4$ (Kapazität = 233,98).

Im überwiegenden Teil der früheren Arbeiten haben die Verfasser eine Abnahme der DK sehr verdünnter Elektrolytlösungen mit steigender Konzentration gefunden. Deshalb haben wir zuerst unsere Aufmerksamkeit besonders auf große Verdünnungen (0,0001—0,001-normal) gelenkt. Für sehr verdünnte Lösungen haben wir denselben Kondensator, jedoch mit längerem Platindraht, verwendet, so daß seine Kapazität mit Wasser 20,7 $\mu\mu$F betrug. Mit diesem Kondensator, der bei großen Verdünnungen Resultate von hoher Genauigkeit gibt, haben wir die Messungen der DK der Elektrolytlösungen bis zur Konzentration 0,001-normal ausgeführt. In keinem Fall haben wir eine Abnahme der DK gegen diejenige des Wassers gefunden. Die Kapazität des Kondensators mit Elektrolytlösungen gegen diejenige des Kondensators mit Wasser wies in manchen Fällen keine Änderung auf, in anderen Fällen wurde wiederum eine kleine Zunahme beobachtet. Die Tabelle II gibt die Kapazität des Kondensators mit Elektrolytlösungen in Verdünnung 0,0001- und 0,0005-normal in Skalenteilen des veränderlichen Kondensators und seinen Widerstand an.

Tabelle II.

	Konzentration in Äquivalent pro Liter Lösung					
	0		0,0001		0,0005	
	Kapazität	Widerstand in Ohm	Kapazität	Widerstand in Ohm	Kapazität	Widerstand in Ohm
HCl	482,4	etwa 700000	482,5	etwa 8600	—	—
$NaCl$	482,4	etwa 700000	482,5	etwa 28000	482,8	—
KCl	482,4	etwa 700000	482,5	etwa 24000	482,8	etwa 5200

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, war der Widerstand des Elektrolytkondensators in diesen Fällen sehr verschieden, trotzdem aber wies die Kapazität nur sehr kleine Änderungen auf, was von der Unabhängigkeit der Resultate von der Leitfähigkeit zeugt.

Von allen bisherigen Messungen halten wir diejenigen von Wien[1]) für die zuverlässigsten, da seine Methode eine Substitutionsmethode ist; deshalb wollten wir unsere Resultate mit denjenigen von Wien vergleichen. Darum haben wir die DK der Lösungen von $MgSO_4$, die von Wien gebraucht wurden, gemessen. Die von uns erhaltenen Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Angaben von Wien.

3. Der verwendete Kondensator befand sich während der Messungen in einem schweren Thermostaten, worin derselbe so stark befestigt worden ist, daß irgendwelche Änderungen der Lage ausgeschlossen waren. Der Thermostat be-

1) M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931.

steht aus zwei konzentrischen großen metallischen Gefäßen, die mit Wasser gefüllt waren. Die Temperatur konnte bis $\pm 0{,}02°$ genau festgehalten werden. Alle Messungen wurden bei der Temperatur 18° C ausgeführt.

Die emittierte Welle, die auf den Resonanzkreis wirkt, wurde immer auf dieselbe Wellenlänge des Hilfssenders, der durch einen Quarzoszillator gesteuert wurde, gebracht. Der von der Firma Radioaktiengesellschaft D. S. Loewe gelieferte Quarzoszillator gibt nach Angaben dieser Firma eine Welle von 60 m mit einer Genauigkeit von 1 Promille.

Die Kapazität des verwendeten Kondensators mit Wasser betrug 10 $\mu\mu$F. Die Genauigkeit einer Einstellung, also auch der Meßfehler, ist von der Konzentration abhängig. Bei kleinen Konzentrationen bis $0{,}5 \times 10^{-3}$-normal beträgt die Genauigkeit 1 Promille, bei Konzentrationen von 1×10^{-3} bis 3×10^{-3}-normal — 2 Promille, bei Konzentrationen von 5×10^{-3}-normal aufwärts beträgt der Meßfehler etwa 4 Promille. Die in Tabelle III angegebenen Zahlen stammen aus mehreren Reihen von Messungen, in welchen jedesmal der Kondensator entleert und wieder gefüllt wurde.

Tabelle III.

Konzentration in Äquivalent pro Liter Lösung	Dielektrizitätskonstantenüberschuß in Prozenten									
	HCl		$NaCl$		KCl		$MgSO_4$		$CuSO_4$	
	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.	beob.	berech.
$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,01	0,00	0,002	0,00	0,003	0,01	0,015	0,02	0,016
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,08	0,09	0,03	0,09	0,04	0,19	0,20	0,14	0,20
$1 \cdot 10^{-3}$	0,4	0,11	0,3	0,09	0,3	0,10	0,5	0,50	0,5	0,50
$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,5	0,17	0,6	0,18	1,1	0,96	0,9	0,96
$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,7	0,23	0,7	0,24	1,5	1,31	1,5	1,31
$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,7	0,32	0,8	0,32	2,0	1,80	1,9	1,80
$8 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,8	0,41	0,9	0,41	2,2	2,32	2,3	2,32

4. Wie bekannt, wird nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie auf ein in äußerem Felde sich bewegenden Ion eine bremsende Kraft ausgeübt, die von der das Ion umgebenden Ionenatmosphäre herrührt[1]). Zwischen dieser Kraft und der äußeren Kraft tritt eine von 180° verschiedene Phasendifferenz auf. Dies bedingt eine Zunahme des Verschiebungsstromes, also auch eine Zunahme der DK gegen die DK des Lösungsmittels.

Bezeichnen wir mit γ^* die Äquivalentkonzentration in Äquivalent pro Liter Lösung, ΔD — Dielektrizitätskonstantenüberschuß, ω — Kreisfrequenz, so erhalten wir nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie für ein-einwertige Elektrolyte im stationären Falle die Beziehung:

$$\Delta D_{\omega=0} = 3{,}79 \sqrt{\gamma^*}$$

oder in Prozenten

$$\Delta D_{\omega=0} = 4{,}68 \sqrt{\gamma^*} \text{ Proz.}$$

(angenommen für die DK des Wassers 81,0 bei 18° C).

Für zwei-zweiwertige Elektrolyte:

$$\Delta D_{\omega=0} = 20{,}91 \sqrt{\gamma^*} = 26{,}42 \sqrt{\gamma^*} \text{ Proz.}$$

Für die Kreisfrequenz $\omega \neq 0$ erhalten wir für ein-einwertige Elektrolyte:

$$\Delta D_{\omega} = 4{,}68 \sqrt{\gamma^*} \cdot f(\theta) \text{ Proz.},$$

für zwei-zweiwertige Elektrolyte

$$\Delta D_{\omega} = 26{,}42 \sqrt{\gamma^*} \cdot f(\theta) \text{ Proz.},$$

wo Θ Relaxationszeit der Ionenwolke bedeutet. Wenn uns die Ionenäquivalentleitfähigkeiten bekannt sind, so können wir Θ in Abhängigkeit von der Konzentration ausrechnen. Die Werte der Funktion

$$f(\theta) = \frac{\Delta D_{\omega}}{\Delta D_{\omega=0}}$$

haben Falkenhagen und Vernon für verschiedene Werte von $\omega\Theta$ ausgerechnet und in einer Tabelle wiedergegeben[1]). Somit können wir leicht den Dielektrizitätskonstantenüberschuß für die von uns benutzte Wellenlänge ausrechnen. Die Tabelle III enthält die gemessenen und die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie ausgerechneten Werte.

Wie aus den angegebenen Zahlen zu ersehen ist, zeigen die theoretischen Werte des Dielektrizitätskonstantenüberschusses für zwei-zweiwertige Elektrolyte eine gute quantitative Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Die ein-einwertigen Elektrolyte indessen zeigen eine etwas größere Zunahme, als die Theorie es verlangt.

1) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 1928; **29**, 401, 1928.

1) H. Falkenhagen und E. L. Vernon, Physik. Zeitschr. **33**, 218, 1932.

Kraków, Physikalisches Institut der Bergakademie.

(Eingegangen 1. Juni 1933.)

Ein neues Mikrophotometer zur Registrierung der Schwärzung photographischer Platten[1]).

Von Wilhelm Schütz.

Die im folgenden beschriebene Konstruktion eines lichtelektrischen registrierenden Mikrophotometers unterscheidet sich von den bekannten Instrumenten[2]) durch eine Methode der Plattenverschiebung und des Registrierens, die es ermöglicht, die absolute Zuverlässigkeit eines Nullinstrumentes mit dem Vorteil der Registrierung und großer Meßgeschwindigkeit zu vereinigen. Nachdem sich das Instrument im Laufe des vergangenen Jahres bei der Auswertung eines umfangreichen und schwierigen Plattenmaterials ausgezeichnet bewährt hat, dürfte eine Mitteilung darüber von allgemeinem Interesse und Nutzen sein.

Das neue Mikrophotometer ist wie das von Rosenberg[3]) seinerzeit für astrophysikalische Zwecke konstruierte Photometer ein Nullinstrument und entspricht diesem in bezug auf die Verwendung und Schaltung der Photozellen und des Einfadenelektrometers. Der Strahlengang im neuen Instrument ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Das Zeiss-Objektiv a_3 entwirft ein zehnmal vergrößertes Bild der photographischen Platte auf einem kleinen Projektionsschirm, in dessen Mitte sich eine Spaltblende befindet (Abb. 3, p_4). Diese Blende begrenzt das zu photometrierende Flächenelement der Platte und gibt dem von dem Flächenelement durchgelassenen Licht den Weg zur Photozelle Z_1 frei. Zwischen Blende und Z_1 ist ein Graukeil eingeschaltet. Eine kleine Glühlampe liefert die zur Durchstrahlung der Platte erforderliche Lichtintensität und zugleich die Beleuchtung der Kompensationsphotozelle Z_2. Die Differentialschaltung der beiden Photozellen und die Schaltung des Einfadenelektrometers sind in Fig. 2 dargestellt und wohl ohne weiteres verständlich. Zur Vermeidung des Schwarzschild-Villigerschen Fehlereinflusses ist nach dem Vorgang von Goos und Koch über der photographischen Platte eine spaltförmig, in rote Gelatinefolie geschnittene Vorblende angebracht.

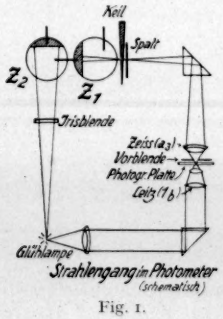

Fig. 1.

Vor Beginn des Photometrierens wird die dunkelste Stelle der Platte und die hellste Stelle des Graukeils in den Lichtweg zur Zelle Z_1 eingeschaltet und danach die Irisblende im Lichtweg nach Z_2 so eingestellt, daß das Einfadenelektrometer beim Aufheben der Erdung des Fadens keinen Ausschlag anzeigt. Ist die Schwärzung der photographischen Platte an einer anderen Stelle zu messen, so wird die Platte verschoben, bis die betreffende Stelle auf dem Spalt projiziert erscheint, und dann die auf Z_1 fallende Lichtintensität durch Verschieben des Graukeils wieder auf den ursprünglichen Betrag gebracht; die Einstellung des Elektrometerfadens in die Ausgangsstellung bzw. die Ruhe des Elektrometerfadens beim Erden sind die Kriterien für diesen Zustand. Die dazu notwendige Keilverschiebung ist ein Maß für die Differenz der Schwärzungen der betrachteten Flächenelemente.

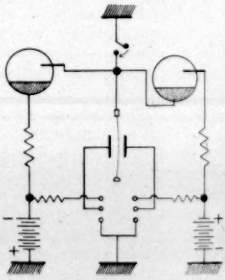
Fig. 2. Schaltung der Photozellen (schematisch).

Die Empfindlichkeit der Anordnung läßt sich durch die Wahl der Zellenspannung, der Schneidenspannung und des Schneidenabstands im Elektrometer in weiten Grenzen variieren. Man wählt die Empfindlichkeit zweckmäßig so, daß einer Keilverschiebung um $^1/_{10}$ Millimeter ein mühelos erkennbarer Ausschlag des Elektrometerfadens entspricht. Wir haben zwei Keile von 150 mm Länge und 40 mm Höhe mit den maximalen Schwärzungen 2,3 und 1,5 in Verwendung: eine Keilverschiebung von $^1/_{10}$ mm entspricht also einer Änderung der Durchlässigkeit von 3,5 pro Mille bzw. 2,3 pro Mille.

Obwohl das Auge als photometrisches Meßorgan ausgeschaltet und durch eine Photozelle ersetzt ist, ist es sehr mühsam und zeitraubend, mit dem Rosenbergschen Photometer ein größeres Stück eines Spektrogramms oder einer

1) Nach einem Vortrag des Verfassers in München am 24. Februar 1933, Sohncke Kolloquium des Gauvereins Bayern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

2) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912; **41**, 115, 1913. F. R. Goos und P. P. Koch, Zeitschr. f. Phys. **44**, 855, 1927 (Hersteller: A. Krüß, Hamburg). G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 570, 1925 (Hersteller: Zeiss-Jena).

3) H. Rosenberg, Zeitschr. f. Instrkunde **45**, 313, 1925 (Hersteller: Askania-Werke, Berlin).

Interferenzerscheinung schrittweise auszumessen. Man sieht dies leicht ein, wenn man sich den Arbeitsgang, den jeder einzelne Schritt erfordert, vor Augen hält. Beim Übergang von einem Flächenelement der Platte zum nächsten ist die Platte um ein bestimmtes Stück (beispielsweise $^1/_{100}$ mm) unter visueller Kontrolle des Betrags der Bewegung mikrometrisch von Hand zu verschieben. Es folgt die Beobachtung des Elektrometerfadens im Mikroskop und die Bewegung des Graukeils, bis der Elektrometerfaden auf Null steht. Danach kommt die Ablesung und das Aufschreiben der Keilstellung. Nach Beendigung des Photometrierens werden schließlich die Keilstellungen in ein Koordinatennetz eingezeichnet, wozu für jeden Meßpunkt noch einmal zwei Akkommodationen nötig sind. Dieses umständliche Verfahren erfordert verhältnismäßig viel Zeit und bedeutet bei häufiger Wiederholung insbesondere für das Auge des Beobachters eine erhebliche und zu frühzeitiger Ermüdung führende Beanspruchung, weil jede der Arbeitsphasen eine Akkommodation des Auges auf ein neues Blickfeld verlangt.

Das neue Mikrophotometer vereinfacht den geschilderten Arbeitsgang ganz wesentlich, indem das zeitraubende und ermüdende Ablesen und Aufschreiben der Keilstellungen sowie die Kontrolle der Verschiebung der Meßplatte wegfällt und durch Handgriffe, die keine Aufmerksamkeit erfordern, ersetzt ist. Es bleibt dem Auge des Beobachters nur die Aufgabe, die Stellung des Elektrometerfadens während der Keilverschiebung zu beobachten. Die oben aufgezählten sechs Akkommodationen werden dadurch auf eine einzige beschränkt und diese letztere noch dadurch erleichtert, daß an Stelle des mikroskopischen Bildes die Mikroprojektion des Elektrometerfadens auf einer freien Fläche in normalem Augenabstand zu beobachten ist. Das neue Arbeitsverfahren läßt sich am besten an Hand der Figg. 3 und 4 schildern, aus denen zugleich der Aufbau des neuen Instruments hervorgeht.

Die während des Meßvorgangs notwendige Bewegung der photographischen Platte von rechts nach links erfolgt in bekannter Weise so, daß der Plattentisch durch Drehen einer Präzisionsspindel von Hand angetrieben wird. Zu diesem Zweck trägt das rechte Ende der Spindel einen Rändelknopf, ein Sperrad mit 100 Zähnen und eine Trommel. Der Rändelknopf (t_3) dient als Handhabe bei der Ausführung grober Verschiebungen und während des Justierens der Platte. Die Umdrehung der Spindel kann an der Trommelteilung (t_5) gegen eine feststehende Marke abgelesen werden; ein Skalenteil (etwa 2 mm) entspricht einer Verschiebung der Platte um $^1/_{100}$ mm. Die Ausführung der Feinbewegung von einem Trommelteil zum nächsten erfolgt während der Messung durch einfaches Niederdrücken einer Taste. Die Taste (t_6) ist fest mit einer vertikal geführten Vierkantstange verbunden, und diese trägt an ihrem oberen Ende die Achse eines zweiarmigen Hebels; der eine Arm des Hebels ist als Klinke (t_7) ausgebildet, der andere Arm endet in einer Kugel; die Kugel hat das Übergewicht und drückt in der in Fig. 4 gezeichneten Stellung die Klinke gegen die Zähne des Sperrads (t_4). Beim Niederdrücken der Taste bis zu einem Anschlag greift also die Klinke in die Zähne des Sperrads ein und dreht dieses um einen Skalenteil weiter. Beim Loslassen federt die Taste nach oben zurück, die Klinke springt in die nächste Zahnlücke und ist bereit, beim Niederdrücken der Taste das Sperrad erneut um einen Skalenteil weiterzudrehen. Die ruckweise Fortbewegung erfolgt sicher und ohne jede Aufmerksamkeit des Beobachters. Wird die Kugel nach rechts umgelegt, so weist die Klinke nach links unten und gibt die Zähne des Sperrads zu einer groben Verschiebung des Plattenstücks frei.

Die Bewegung des Graukeils wird vermittels Zahnstange und Zahnräder durch Drehen an dem rechts unten befindlichen Rändelknopf (k_6) herbeigeführt; die jeweilige Keilstellung ist an einer Millimeterskala (k_3) gegen eine feststehende Marke abzulesen. Zum Registrieren der Keilstellung trägt der Keilrahmen außer der erwähnten Skala die Haltevorrichtung (k_4) für das eine Ende eines Bowden-Zuges. Ein Druck auf den Knopf am anderen Ende des Bowden-Zuges (r_2) läßt eine feine Stahlspitze dort oben austreten, und diese sticht die Keilstellung in das Registrierpapier ein. Die Bewegung des Registrierpapiers senkrecht zur Richtung der Keilbewegung erfolgt durch synchrone Drehung der Registriertrommel und jener Spindel, die die Verschiebung des Plattentischs besorgt. Ein Stahlband überträgt die Spindeldrehung auf die Registriertrommel. Die Übersetzung der Bewegung mittels Zahnräder hat sich wegen der unvermeidlichen Zahnluft nicht sehr bewährt. Es ist günstiger, glatte Riemenscheiben geeigneten Durchmessers zu verwenden. Die Riemenscheibe auf der Spindelachse ist durch Friktionskupplung festgemacht und läßt sich daher leicht gegen eine andere auswechseln, so daß jedes beliebige Übersetzungsverhältnis mühelos eingestellt werden kann. Das endlose Stahlband wird neu gespannt, indem man ihm durch zwei Hilfsräder einen anderen Weg zwischen den beiden Riemenscheiben vorschreibt. Wir arbeiten im allgemeinen mit der Übersetzung 1:120.

Das Photometrieren der Intensitätsmarken erfolgt ebenfalls schnell und bequem. Dabei handelt es sich häufig um grobe Verschiebungen der

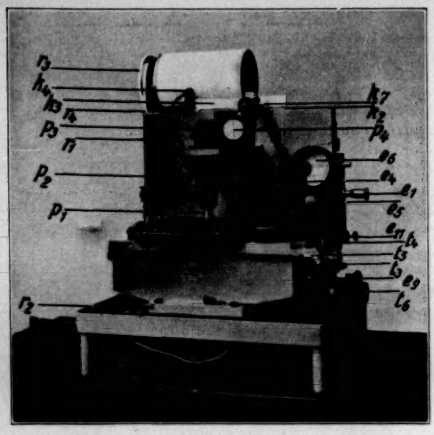

Fig. 3.

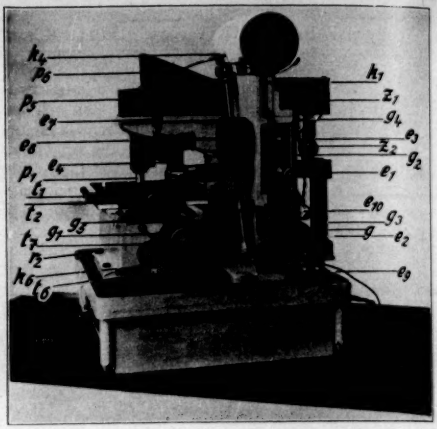

Fig. 4.

Bezeichnungen und kurze Angaben über einzelne Apparatteile.

1. Grundplatte: 42 cm breit, 38,5 cm tief; vertikale Platte: 35 cm breit, 32,5 cm hoch. Diese Platten sowie der Kasten auf der Grundplatte, der nach vorne ragende horizontale Arm, die Registriertrommel und viele kleine Apparatteile sind Gußstücke aus Elektron-Metall.

2. Plattentisch und Bewegung des Tisches; Plattengröße bis 9 × 12 cm.
   t_1 = Mikrometerschraube zur Drehung des Tisches um eine vertikale Achse;
   t_2 = Rändelknopf zur Bewegung des Tisches mittels Zahnrad und Zahnstange von vorn nach hinten;
   t_3 = Rändelknopf, t_4 = Sperrad, t_5 = Trommel mit Teilung } Auf der (rechten) Antriebsseite der Spindel zur Ausführung und Kontrolle der Bewegung des Tisches von rechts nach links;
   t_6 = Taste, t_7 = Klinke } zur ruckweisen Feinbewegung, nachdem die Klinke in das Sperrad t_4 eingreift.

3. Projektion der Platte und Ausblendung des Meßfeldes.
   p_1 = Projektionsobjektiv (Objektiv Zeiss a 3);
   p_2 = Triebschraube zur Scharfeinstellung;
   p_3 = 90° Prisma;
   p_4 = Schieber mit Projektionsfläche und vertikaler Spaltblende. Der Schieber ist auswechselbar gegen andere mit Spaltblenden von anderer Breite und anderer Höhe; außerdem ist ein Schieber mit drehbarer Spaltblende vorhanden;
   p_5 = Lichtschutz in Fig. 3 abgenommen;
   p_6 = Einblickfenster aus rotem Glas zur Beobachtung des projizierten Plattenbildes während des Photometrierens.

4. Graukeil und Keilbewegung.
   Zwei in einem Rahmen auswechselbare Graukeile 40 × 150 mm von Zeiss-Ikon; Schwärzung 0—1,5 und 0—2,3.
   k_1 = Gleitbahn für die Bewegung des Keilrahmens von rechts nach links;
   k_2 = Zahnstange, k_3 = Millimeterskala, k_4 = Haltevorrichtung für den Bowdenzug } an der Oberkante des Keilrahmens befestigt;
   k_5 = drehbar gelagerte Stange;
   k_6 = Rändelknopf am unteren Ende der Stange zur Bewegung des Keilschlittens;
   k_7 = Zahnradkupplung zwischen Stange k_5 und Zahnstange k_2.

5. Registriertrommel und Registriermechanismus. Auf die Trommel wird weißes Zeichenpapier (Fläche 16 × 35,5 cm) aufgespannt.
   r_1 = Bowden-Zug;
   r_2 = Druckknopf am unteren Ende des Bowden-Zugs;
   r_3 = Kerbenrand am linken Rand der Trommel;
   r_4 = Stahlband zur Übertragung der Spindeldrehung auf die Trommel.

6. Einfadenelektrometer.
   e_1 = Mikrometerschraube zur Verschiebung der rechten Schneide (die entsprechende Schraube links ist nicht zu sehen).
   e_2 = Mikrometerschraube zur Änderung der Fadenspannung;
   e_3 = Fadenerdung;
   e_4 = gekröpftes Projektionsmikroskop;
   e_5 = Triebschraube zur Scharfeinstellung des Fadens;
   e_6 = Projektionsfläche;
   e_7 = Lupe zur Beobachtung des Fadenbildes;
   e_8 = Lichtschutz, der im hellen Zimmer durch einen Konus aus schwarzem Papier nach vorn verlängert wird;
   e_9 = Schalter zum Anlegen von Spannung oder Erde an die Schneiden;
   e_{10} = Trockengefäß mit Natrium;
   e_{11} = Triebschraube zur Bewegung des Elektrometers von rechts nach links;

7. Photozellen.
   Zwei Stück Preßler-Kaliumzellen mit Argon-Füllung. (Heute gibt es geeignetere Zellen.)
   z_1 = Schutzkasten für die Photozellen;
   z_2 = Trockengefäß mit Natrium.

8. Beleuchtung.
   g = Gehäuse mit Glühlampe (4 Volt, 15 Watt);
   g_1 = horizontales Stück des Lichtwegs, der unter den Plattentisch führt;
   g_2 = vertikaler Lichtweg zur Beleuchtung der zweiten Zelle;
   g_3 = vertikales Stück des Lichtwegs zur Beleuchtung des Elektrometerfadens;
   g_4 = Irisblende zur Regulierung der Beleuchtung der zweiten Zelle. Außerdem befinden sich in g_2 mehrere dicke Glasplatten, um die Konvektionsströmung zu unterdrücken.
   g_5 = Beleuchtungsobjektiv (Objektiv Leitz 1 b).

Platte und der Registriertrommel. Man löst zu diesem Zweck durch Umlegen des Hebels den Eingriff der Klinke in das Sperrad und die Kupplung der Riemenscheibe. Die rechte Hand dreht dann am Rändelknopf die Spindel des Plattentischs und die linke Hand den Rändelknopf an der Riemenscheibe, die durch das Stahlband mit der Registriertrommel dauernd gekuppelt ist. Um die Beträge dieser Drehung bequem kontrollieren zu können, ist auf der Achse der Registriertrommel ein Kerbenrad (r_3) aufgesetzt, in dessen Kerben man von unten einen Stift mit stumpfer Schneide federnd eingreifen läßt. Man fühlt und hört dann beim Drehen ohne Anstrengung, über wieviele Kerben man hinausdreht.

Das Endergebnis der Registrierung sind „gestochene" Schwärzungskurven und Intensitätsmarken, die man nur mit einem spitzen Bleistift nachzeichnet, um sie bequem sichtbar zu machen. Die Konstruktion der Schwärzungskurve (*S*-Kurve) und die Scherung des Photogrammes an der zugehörigen *S*-Kurve erfolgt anschließend auf dem gleichen Registrierpapier mit Reißschiene, Winkel und Millimeterlineal. Gerade bei diesen unvermeidlichen Auswertungsarbeiten erweist sich die oben erläuterte Registrierung auf Zeichenpapier von großem Vorteil, weil man in bezug auf die Koordinatenmaßstäbe durch keinerlei Rücksicht auf den Preis des Registrierpapieres beschränkt ist; infolgedessen können die notwendigen Vermessungen und Umzeichnungen direkt und ohne Einbuße an Meßgenauigkeit ausgeführt werden. Die Kurven werden so groß registriert, daß die volle Meßgenauigkeit ausgenutzt wird, wenn man Abszisse und Ordinate eines Kurvenpunktes auf $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ mm genau bestimmt. Das ist ohne jeden vergrößernden Hilfsapparat mit einem Millimetermaßstab durchführbar und bietet keine Schwierigkeiten, weil die Kurvenpunkte als Stichmarken so sicher definiert sind.

Die Linearvergrößerung gegenüber der üblichen photographischen Registrierung ist unter Umständen nur eine zweifache, doch ist zu beachten, daß außerdem die Meßpunkte wesentlich schärfer definiert sind als das photographierte Bild des Elektrometerfadens, ein Vorteil, der insbesondere beim Photometrieren scharfer Spektrallinien entscheidend ins Gewicht fällt.

Es ist dem Verfasser nicht unbekannt, daß zwischen der hier angestrebten Meßgenauigkeit und der Reproduzierbarkeit einer und derselben Erscheinung auf verschiedenen Platten ein gewisses Mißverhältnis besteht, insofern, als die erstere bei der Festlegung der Keilstellung auf 0,1 mm ungefähr 2,3 pro Mille bzw. 3,5 pro Mille beträgt, während die letztere bei dem gegenwärtig verfügbaren Plattenmaterial zu 1 bis 2 Proz. anzusetzen ist. Einen Nachteil habe ich jedoch nicht feststellen können; im Gegenteil, durch dieses Mißverhältnis ist jeder Zweifel über die Ursache einer Diskrepanz wiederholter Messungen ausgeschlossen, da Fehler der Durchlässigkeitsmessung ein für allemal nicht in Betracht kommen.

Was die Meßgeschwindigkeit betrifft, so ist das neue Instrument durchaus mit den automatischen Registrierphotometern konkurrenzfähig. Die automatische Aufzeichnung der Schwärzungskurven auf die Registrierplatte erfolgt natürlich schneller; doch ist nicht zu vergessen, daß dann erst die eigentliche Arbeit und der Zeitaufwand beginnt insofern, als die Registrierplatte entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet werden muß. Erst nachdem dies alles geschehen ist, ist man bestenfalls soweit, wie nach dem Einstechen der Schwärzungskurven mit dem neuen Instrument, und von dem vermeintlichen Zeitgewinn beim automatischen Registrieren ist nicht mehr viel übrig. Der Vorteil des automatischen Registrierens kann sich eben nur dort auswirken, wo häufig serienweise Aufnahmen zu photometrieren sind und wo sich der Aufwand lohnt, weitere Hilfsapparate und Hilfskräfte in Dienst zu stellen, um das bei der Registrierung eingeschlagene Tempo während des ganzen Arbeitsganges durchzuhalten.

Das beschriebene Photometer wurde in der Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität München gebaut. Herr Oberwerkmeister A. Hörtensteiner hat nicht nur in mustergültiger Weise die feinmechanische Arbeit ausgeführt, sondern auch dem Verfasser bei der technischen Durcharbeitung seiner Pläne wertvolle Hilfe geleistet, die auch an dieser Stelle dankende Erwähnung verdient. Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ermöglichte den Bau des Photometers, indem sie die zum Ankauf einzelner Apparatteile nötigen Geldmittel beisteuerte. Die Summe belief sich auf einen sehr bescheidenen Bruchteil der Kosten eines der handelsüblichen Registrierphotometer. Dem Werk Bitterfeld der I. G. Farbenindustrie, insbesondere Herrn Direktor Dr. Pistor, und der freundlichen Vermittlung von Herrn Professor Gerlach dankt der Verfasser die kostenlose Herstellung aller Gußstücke aus Elektron-Metall[1]).

[1]) Das Elektron-Metall eignet sich vorzüglich als Schlitten- und Lager-Metall und ist infolge seiner Härte sehr steif.

(Eingegangen 1. Juni 1933.)

Freie Drehbarkeit und die elektrischen Momente von Diazetyl, Azetylazeton, Essigsäureanhydrid und Azetessigester.

Von C. T. Zahn[1]).

In einer Reihe früherer Mitteilungen[2]) wurde versucht, qualitativ festzustellen, bis zu welchem Grade die sogenannte freie Drehbarkeit bei einigen organischen Molekülen durch intramolekulare Kräfte verhindert ist, ferner wurde zur Berechnung der elektrischen Momente von komplizierteren Molekülen nach der Eucken- und Meyerschen Methode ein einfaches Verfahren skizziert[3]). In der vorliegenden Arbeit sollen neue Daten für drei weitere Moleküle gegeben werden, zusammen mit einer Anwendung der letztgenannten Rechnungsmethode zur Interpretation der beobachteten Dipolmomente in bezug auf die freie Drehbarkeit.

In einer der früheren Arbeiten wurde das Molekül Diazetyl $CH_3CO—COCH_3$ untersucht. Dieses Molekül ähnelt dem des 1,2-Dichloräthans $CH_2Cl—CH_2Cl$, indem es ebenfalls eine einzige wesentliche Drehachse und zwei gleiche Atomgruppen starker Polarität enthält. Unter der Annahme völlig freier Drehbarkeit ist z. B. das berechnete Moment für Diazetyl 3,2[4]), während das beobachtete Moment viel kleiner und auch temperaturabhängig ist, nämlich $1{,}2_5 \rightarrow 1{,}4_8$ im Temperaturintervall von 55 bis 230° C[5]). Dieses Resultat wies darauf hin, daß die Drehbarkeit stark gehindert ist, wie bei 1,2-Dichloräthan, und daß die zwei Drehgruppen Oszillationen um die *trans*-Stellung ausüben.

Es wäre weiter interessant, zu untersuchen, um wieviel die Rotationsfreiheit der zwei CH_3CO-Gruppen geändert wird, wenn ein Atom oder eine Atomgruppe zwischen die beiden Azetylgruppen eingeführt wird. Zu diesem Zweck eignet sich eine Untersuchung der Dipolmomente von Azetylazeton $CH_3CO—CH_2—COCH_3$ und Essigsäureanhydrid $CH_3CO—O—COCH_3$.

Azetylazeton.

Messungen der elektrischen Polarisation von Azetylazetondampf wurden über ein Temperaturintervall von ungefähr 50 bis 200° C ausgeführt; die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben. Die Molekularpolarisation wird hier mit P bezeichnet und die zur Berechnung des Moments μ gebrauchte Molekularrefraktion (plus 10 Proz.) mit A. Bei der Berechnung der Polarisation P aus den beobachteten Dielektrizitätskonstanten wurde die ideale Dampfdichte mittels der van der Waalsschen Konstanten $a = 0{,}03967$ und $b = 0{,}005639$ korrigiert. Im Gegensatz zum Falle des Diazetyls zeigt Azetylazeton über ein Temperaturintervall von 150° C keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Moments außerhalb der Fehlergrenzen. Im allgemeinen ist der Mangel einer Temperaturvariation des Moments durch die Annahme zu erklären, daß die Drehbarkeit entweder völlig frei oder völlig verhindert ist.

Tabelle I.
Azetylazeton; $A = 29{,}0$ cm³.

T °K	Max. p cm Hg	P cm³ pro Mol	$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.
322,1	2	201,4	$3{,}0_9$
363,1	12	185,2	$3{,}0_3$
364,7	10	183,1	$3{,}0_2$
381,9	20	176,6	$3{,}0_1$
410,4	20	163,1	$2{,}9_8$
476,5	20	145,0	$2{,}9_9$
			$3{,}0_6$

Letztere Behauptung gilt natürlich nur für Moleküle, bei denen eine einzige bestimmte Struktur auftritt. Bei Azetylazeton besteht aber die Möglichkeit verschiedener tautomerer Formen: Diketon, Enolketon und Dienol (Fig. 1. — Die Drehachsen sind mit Pfeilen bezeichnet). Soweit dem Autor bekannt, ist das Gleichgewichtsgemisch Azetylazeton nicht häufig untersucht worden. Nach v. Auwers und Jacobsen[1]) besteht die Verbindung im flüssigen Zustand bei gewöhnlichen Temperaturen zu 82 Proz. aus Enol. In bezug auf den Temperaturkoeffizienten dieses Gleichgewichts gibt K. H. Meyer[2]) folgendes an: Bei einer Untersuchung dieses Enolketongleichgewichts für Benzoylessigsäuremethylester hat Meyer experimentell gefunden, daß der Ketongehalt um ungefähr 2,7 Proz. von 18 bis 200° C zunimmt (im Gegensatz zu Azetessigester, der keinen merklichen Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichts zeigt). In diesem Zusammenhang sagt er ferner, daß Azetylazeton gleichfalls wie Benzoylessigsäuremethylester einen kleinen Temperaturkoeffizienten zeigt, wobei der Ketongehalt bei höheren Temperaturen etwas größer ist. Vermutlich ist die Größenordnung dieses Effekts ungefähr dieselbe wie im früheren Falle, nämlich rund 3 Proz. Im flüssigen Zustand enthält also Azetylazeton wahrscheinlich 20 Proz. Keton- und 80 Proz. Enolmoleküle.

1) International Research Fellow, z. Z. am Physik. Inst. der Universität Leipzig.

2) C. T. Zahn, Phys. Rev. **37**, 1516, 1931; **38**, 521, 1931 und **40**, 291, 1932; und Physik. Zeitschr. **33**, 525, 1932; **33**, 686, 1932 und **33**, 730, 1932.

3) C. T. Zahn, Physik. Zeitschr. **33**, 400, 1932.

4) Alle Momente werden in 10^{-18} e. s. E. angegeben.

5) C. T. Zahn, Phys. Rev. **40**, 291, 1932.

1) v. Auwers und Jacobsen, Lieb. Ann. **426**, 161, 1921.

2) K. H. Meyer, Ber. **44**, 2732, 1911.

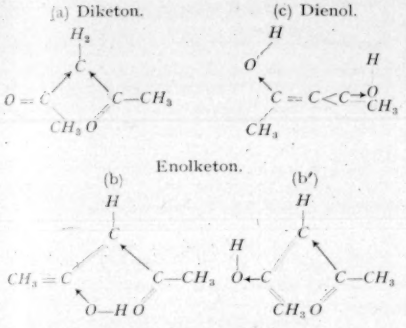

Fig. 1. Azetylazeton-Tautomere.

In der vorliegenden Arbeit[1]) ist das Azetylazeton so rasch verdampft worden, daß fast keine Fraktionierung der flüchtigeren Enolform vorkommen könnte. Meyer[2]) hat aber für flüssiges Azetylazeton bei Berührung mit katalytisch wirkenden Glaswänden gezeigt, daß sich das Gleichgewicht sehr rasch einstellt. Um wieviel dieses Gleichgewicht im Dampfzustand verschoben ist und wie rasch die Umlagerung vor sich geht, kann man natürlich nicht sagen. Doch ist es vielleicht zu erwarten, daß die Enolform im Dampfzustand immer noch überwiegt.

In bezug auf die Konfiguration des Moleküls Azetylazeton kann man von vornherein einige plausible Schlüsse ziehen, nämlich auf Grund der Raumverhältnisse und der Polarität der *CO*-, *OH*- und CH_3-Gruppen. Wenn man z. B. die zeitweilige Konfiguration der Fig. 1 (a) für die Diketonform betrachtet, so sieht man, daß sich eine CH_3-Gruppe einem *O*-Atome sehr nahe stellen kann. Ferner, wenn man eine der beiden CH_3CO-Gruppen um 180° dreht, nähern sich entweder zwei *O*-Atome oder zwei CH_3-Gruppen an. (Diese drei Fälle entsprechen extremen ebenen Konfigurationen der *C*- und *O*-Atome.) Man bekommt ein genaueres Bild dieser Verhältnisse, wenn man die Atome durch Kreise passender Radien darstellt (z. B. 0,77 Å für *C* und 0,65 Å für *O*). Es zeigt sich nämlich, daß sich je zwei der *O*-Atome und CH_3-Gruppen viel näher stellen können als in Diazetyl. Deswegen scheint völlig freie Drehbarkeit unmöglich zu sein, und man würde ferner erwarten, daß das Diketonmolekül in der Stellung wie in Fig. 1 (a) fast völlig fest verbunden ist. Diese Stellung entspricht wahrscheinlich der Konfiguration minimaler potentieller Energie, weil die *O*-Atome weit entfernt sind und das eine der negativen *O*-Atome möglichst nahe einer der positiven CH_3-Gruppen liegt. Ferner weist die Erfahrung bei den Fettsäureestern darauf hin, daß die Interaktion zwischen einer Alkyl- und einer Korbonylgruppe stark genug ist, um die Drehung der Alkylgruppe fast völlig zu verhindern, weil die Momente der Fettsäureester keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Für dieses Diketonmolekül ist auch eine *trans*-ähnliche Stellung möglich, wobei die Ebenen der beiden CH_3CO-Gruppen senkrecht zur $C_2—C_3—C_4$-Ebene und jede der beiden CH_3-Gruppen gegenüber einem der beiden *O*-Atome stehen. In dieser Stellung sind aber die zwei CH_3CO-Gruppen etwas weiter entfernt als in Diazetyl und man würde eine Temperaturvariation des Moments erwarten.

Für die Enolketonform gibt es zwei mögliche Stereoisomere, wie Fig. 1 (bb′) zeigt. In Form (b) würde eine Kopplung der *OH*- und *CO*-Gruppen alle beiden Drehungen wahrscheinlich verhindern. In Form (b′) würde eine Kopplung der CH_3- und *CO*-Gruppen nur die CH_3CO-Drehung verhindern, mit freier *OH*-Gruppe. Für die Dienolform der Fig. 1 (c) würde man freie *OH*-Gruppen erwarten, weil diese Gruppen voneinander weit entfernt sind. (In letzterer Form handelt es sich um eine Allenisomerie, aber beide Isomere würden gleichwertige Momente besitzen.)

Nun kann man die erwarteten Dipolmomente nach der oben erwähnten Methode berechnen. (Das berechnete CH_3CO-Moment besteht aus einer axialen Komponente von $1{,}1_8$ und einer senkrechtstehenden Drehkomponente von $2{,}2_6$. Wegen des durch die CH_3-Gruppe bedingten Winkels zwischen den beiden Drehachsen liefern letztere zwei axiale Komponenten einen beträchtlichen Beitrag zum berechneten Moment, im Gegensatz zum Fall Diazetyl, wo sich diese Komponenten ausgleichen.) Die Resultate dieser Berechnungen befinden sich in Tabelle II.

Tabelle II.
Berechnete Momente für Azetylazeton.

Konfiguration	$\mu_{ber.} \cdot 10^{18}$ e. s. E.	
Diketon.		
Frei	3,7	
Fest — *trans*-ähnlich	1,8	
Fest — Fig. 1 (a)	3,2	
Enolketon.	Sauerstoffwinkel 110°	90°
(b′) Frei oder nur CH_3CO fest.	3,0 → 2,8	
(b) Frei	3,3 → 3,6	
(b) Fest wie in Fig.	3,4 → 4,0	
Dienol.		
Frei	2,2 → 2,6	

$\mu_{beob.} = 3{,}0_9$.

[1]) Siehe frühere Arbeiten wegen experimentellen Verfahrens.

[2]) K. H. Meyer, Ber. **53**, 1410 und **54**, 579.

Gemäß einer Betrachtung von Sidgwick[1]) können weiter einige der Enolformen ausgeschlossen werden. Auf Grund chemischer und physikalischer Eigenschaften behauptet Sidgwick nämlich, daß fast keine freie *OH*-Gruppen in der Enolform auftreten. Daher ist sowohl die Dienolals auch die Enolketonform (b') nicht möglich. Für die Enolform bleibt also nur die Form (b) übrig; das heißt nur die Form mit der krebsscherenartigen Verkettung (chelate ring). Auch angesichts der Polarität wäre gerade diese Form begünstigt.

Schließlich sind die erwarteten Momente für die Diketon- und die Enolketonform (b) 3,2 bzw. 3,4 → 4,0. Da letztere zwei Werte keine scharfe Differenz zeigen, kommen Rückschlüsse auf die Konstitution des Azetylazetons natürlich nicht in Frage. Das experimentelle Moment 3,0 stimmt aber genügend gut mit der Vermutung überein, daß Azetylazeton aus einer Mischung der oben bevorzugten Formen Diketon und Enolketon (b) besteht. (Es sollte hier berücksichtigt werden, daß diese berechneten Werte für Moleküle mit starker Verkettung durch Deformationen der Valenzwinkel etwas verfälscht sein können, wie bei den Fettsäuren und den Fettsäureestern.)

Essigsäureanhydrid.

Bei den Messungen der Dielektrizitätskonstante von Essigsäureanhydrid sind experimentelle Schwierigkeiten aufgetreten. Nach der Einführung des Dampfes in den Meßkondensator verhielt sich der Dampf, als ob irgendeine langsame Veränderung in ihm vorging. Erst nach mehreren Minuten konnte eine stetige Beobachtung gemacht werden. Dieses Verhalten könnte entweder chemischer Umwandlung oder langsamer Adsorption zugeschrieben werden. Es wurde also eine große Anzahl Beobachtungen gemacht bei ungefähr vierzig verschiedenen Temperaturen von 50 bis 270° C und mit wiederholter Erneuerung und Reinigung des Stoffes. Einige Messungen wurden gleich nach der Einführung des Dampfes und andere erst nach mehreren Minuten gemacht. Von Tag zu Tag waren ferner die Messungen für die gleichen Temperaturen nicht genau wiederholbar, und zwar sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Temperaturen. Die Ursache dieser Schwierigkeiten konnte nicht festgestellt werden. Da aber die Schwankungen nicht so sehr groß sind, lohnt sich vielleicht doch eine qualitative Betrachtung wie bei Azetylazeton.

Wegen der Ungenauigkeit dieser Messungen werden die einzelnen Experimentaldaten nicht wiedergegeben, sondern nur das Schwankungsintervall der aus den Dielektrizitätskonstanten berechneten Momente:

Essigsäureanhydrid

$\mu_{beob.} = 2{,}7 \rightarrow 2{,}9 \quad (T = 320 \rightarrow 540° K)$.

Die einzelnen Daten zeigen ferner keine bestimmte Tendenz zu einer Temperaturabhängigkeit. Also kann man sagen, daß sich das Moment im beobachteten Intervall wahrscheinlich nicht merklich verändert oder höchstens nicht mehr als 0,2.

Essigsäureanhydrid unterscheidet sich von Azetylazeton nur durch die Substitution eines *O*-Atoms anstatt der CH_2-Gruppe (Fig. 2).

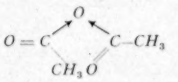

Fig. 2. Essigsäureanhydrid.

Ähnliche Überlegungen wie bei Azetylazeton gelten auch in diesem Falle. Nimmt man z. B. einen Valenzwinkel von 110° für das *O*-Atom an, so ist die Drehung durch Berührung der zwei CH_3-Gruppen sogar sterisch verhindert, und ein *O*-Atom kann sich einer CH_3-Gruppe näherstellen als in Azetylazeton. Man würde also eine Verkettung auch in diesem Falle erwarten.

Tabelle III.
Berechnete Momente für Essigsäureanhydrid.

Konfiguration	$\mu_{ber.} \cdot 10^{18}$ e. s. E. Sauerstoffwinkel 110°	90°
Frei	3,2 → 3,3	
Fest – *trans*-ähnlich	0,6 → 0,7	
Fest – Fig. 2	2,7 → 3,3	

$\mu_{beob.} = 2{,}7 \rightarrow 2{,}9$.

Tabelle III zeigt berechnete Momente für Essigsäureanhydrid. (Da sich die *C*—*O*-, CH_2-Momente und die axialen Komponenten der CH_3CO-Momente teilweise ausgleichen, sind diese Momente etwas kleiner als die entsprechenden Momente für Azetylazeton.) Das berechnete Moment für die verkettete Konfiguration stimmt auch in diesem Falle am besten mit dem beobachteten Moment überein, aber dieser Wert unterscheidet sich nicht genug von dem des freien Moleküls, um eine sichere Entscheidung zu ermöglichen.

Azetessigsäureäthylester.

Da Azetessigester erst bei der hohen Temperatur 181° C siedet, konnten Messungen der elektrischen Polarisation nur über ein kleines Temperaturintervall von 40° C ausgeführt werden. Die Experimentaldaten sind in Tabelle IV wiedergegeben. Da diese Daten keine Variation des Moments außerhalb der Fehlergrenzen zeigen, muß die Temperaturabhängigkeit sehr schwach sein, wenn sie überhaupt merkbar ist.

1) N. V. Sidgwick, Journ. Chem. Soc. I, 1, 907, 1925.

Tabelle IV.
Azetessigäthylester; $A = 35{,}9\ \mathrm{cm^3}$.

T °K	Max. p cm Hg	P cm³ pro Mol	$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.
394.3	7	172,0	$2{,}9_5$
409.5	9	164,3	$2{,}9_2$
411.6	8	163,1	$2{,}9_1$
431.2	8	161,9	$2{,}9_5$
			$2{,}9_3$

Ferner würde man dieses Verhalten erwarten wie in den früheren Fällen.

Azetessigester unterscheidet sich strukturell von Azetylazeton nur durch die Substitution einer $COOH_5C_2$-Gruppe anstatt einer der beiden HC_3CO-Gruppen. Da die Fettsäureester keine Momentvariation zeigen[1]), wird angenommen, daß die Drehung der C_2H_5-Gruppe um die $C{-}O$Achse fast völlig verhindert ist, und daß sich die $COOC_2H_5$-Gruppe starr verhält. Das Gesamtmolekül enthält dann nur zwei wesentliche Drehachsen.

Wie im Falle des Azetylazetons existiert die Möglichkeit einer Enolform, nämlich β-Oxy-Krotonsäureester mit zwei Stereoisomeren, wie in Fig. 3 gezeigt. In der Ketonform ist die verkettete Konfiguration (a) zu erwarten und in der Enolform die verkettete Konfiguration (b), weil (b′) nach den Sidgwickschen Bemerkungen nicht möglich ist. Das Gleichgewichtsgemisch dieses Esters im flüssigen Zustand ist mehrfach untersucht worden und es hat sich ergeben, daß ungefähr 93 Proz. Keton- und 7 Proz. Enolmoleküle vorhanden sind. Es hat sich auch ferner gezeigt, daß das Gleichgewicht temperaturunabhängig ist und daß die Umlagerungsgeschwindigkeit im Dampfzustand sehr gering ist[2]), auch bei Berührung mit sonst so katalytisch wirkenden Glaswänden. Man kann also annehmen, daß der untersuchte Dampf ungefähr 93 Proz. Ketonmoleküle enthält wie im flüssigen Zustand.

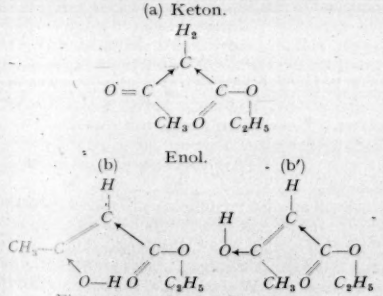

Fig. 3. Azetessigester-Tautomere.

1) G. T. Zahn, Physik. Zeitschr. **33**, 730, 1932.
2) K. H. Meyer, ebenda.

In Tabelle V befinden sich die berechneten Momente für dieses Molekül.

Tabelle V.
Berechnete Momente für Azetessigester.

Konfiguration	$\mu_{ber.} \cdot 10^{18}$ e. s. E.
Keton.	
Frei	3,2
Fest — *trans* — ähnlich	1,6
Fest — Fig. 3 (a)	2,8
Enol.	Sauerstoffwinkel 110° 90°
(b′) Frei oder nur $COOC_2H_5$ fest	2,3 → 2,3
(b) Frei	2,6 → 3,0
(b) Fest wie in Fig.	2,7 → 3,2

$\mu_{beob.} = 2{,}9_3$.

$COOC_2H_5$-Gruppe: Infolge der starken Wirkung der $C{=}O$-Bindung auf die $COOC_2H_5$-Gruppe ist das nach der gewöhnlichen Methode berechnete Moment dieser Gruppe wahrscheinlich um 0,3 verfälscht. Deswegen wurde das $COOC_2H_5$-Moment nach einer anderen Methode berechnet; nämlich durch Verwendung der von Weißberger, Williams und Estermann beobachteten Momente für zwei para-Phthalsäureester und Benzosäurediäthylester[1]).

Die erwarteten Momente für die wahrscheinlichsten Keton- und Enolformen sind also 2,8 bzw. 2,7 → 3,2. Auch hier unterscheiden sich die verschiedenen Werte für das freie und das verkettete Molekül nicht genug, um eine Entscheidung zu ermöglichen. Man kann aber wenigstens sagen, daß der Wert für die verkettete Konfiguration genügend gut mit dem beobachteten Moment übereinstimmt.

Dipolmomente und innere Assoziation.

In bezug auf die Möglichkeit krebsscherenartiger Verkettungen bei organischen Molekülen sind besonders interessant die beobachteten Dipolmomente folgender Verbindungen: Fettsäuren, Fettsäureester, 1,2-disubstituierte Äthane, Äthylenchlorhydrin, Diazetyl, Azetylazeton, Essigsäureanhydrid und Azetessigester. Die beobachteten Momente der Fettsäuren haben darauf hingedeutet, daß die Drehung der OH-Gruppe in der $COOH$-Gruppe fast völlig verhindert ist infolge einer sehr starken Wirkung zwischen den OH- und $C{=}O$-Gruppen. In der Karboxylgruppe besteht die Möglichkeit eines Austausches zwischen den einfach- und doppeltgebundenen O-Atomen. Unter diesen Umständen könnte man sich vielleicht denken, auf Grund allgemeiner quantentheoretischer Überlegungen

1) Vgl. C. T. Zahn, Physik. Zeitschr. **33**, 525, 1932: Berechnungen für Bernsteinsäurediäthylester.

ähnlich denen für den Benzolring, daß eine beträchtliche Deformation der Valenzwinkel und der entsprechenden charakteristischen Bindungsmomente auftreten würde. Diese Vermutung scheint tatsächlich in Übereinstimmung mit den beobachteten Momenten zu sein. Ferner könnte es wohl möglich sein, daß die Existenz der besonders starken Interaktion in der *COOH*-Gruppe meistenteils durch diese Austauscherscheinung bedingt ist. Andererseits kann man vielleicht die betreffenden Kräfte qualitativ erklären lediglich als Coulombsche Wirkung von Dipolen.

Die beobachteten Momente der Fettsäureester deuten ferner darauf hin, daß die Drehung der Alkylgruppe auch stark verhindert ist. Es besteht auch hier die Möglichkeit einer beweglichen Doppelbindung.

Weiteren Beweis für die Existenz starker intramolekularer Kräfte gibt es aber bei einigen Molekülen ohne bewegliche Doppelbindungen; nämlich 1,2-Dichloräthan, Dibromäthan, Chlorbromäthan und Diazetyl. Diese Moleküle zeigen alle ein relativ kleines und temperaturabhängiges Moment. Dieses Resultat wird durch die Tatsache erklärt, daß die Konfiguration des Moleküls sich der der *trans*-Stellung annähert und daß das Molekül Drillungen um diese Stellung ausübt (Amplitude 30 bis 50°). Überdies sprechen auch die Röntgenbeugungsexperimente von Ehrhardt[1]) für eine solche Konfiguration.

Das Moment von Äthylenchlorhydrin zeigt keine Temperaturvariation; und während die berechneten Momente keine sichere Entscheidung erlauben, sind doch am wahrscheinlichsten alle beiden Drehungen der *OH*- und CH_2Cl-Gruppen durch eine sehr starke gegenseitige Anziehung der *OH*- und *CCl*-Bindungen verhindert.

Im Gebiet der spezifischen Wärmen sprechen Eberts und Wagners[2]) Bemerkungen für eine Verhinderung der gegenseitigen Drehung der zwei CH_3-Gruppen in Äthan, wenigstens bei gewöhnlichen und niedrigen Temperaturen.

Diese Tatsachen weisen alle darauf hin, daß starke intramolekulare Kräfte zwischen chemischen Bindungen existieren und daß sich diese Erscheinung nicht auf Moleküle mit Doppelbindungen beschränkt. Was das qualitative Verhalten der Drehungen anbelangt, scheint es möglich, die Verhinderung solcher Drehungen durch die einfache elektrostatische Wirkung der polarisierten Atome zu erklären, — abgesehen von Elektronenpaaren oder den koordinierten Verkettungen, die Sidgwick[3]) z. B. im Falle der *COOH*-Gruppe annimmt. Die Annahme einer koordinierten Verkettung erfordert nämlich eine Kovalenz 2 für das *H*-Atom in Widerspruch mit der Tatsache, daß die erste stabile Elektronenschale nur ein Paar enthält; und nach vorhergehenden Überlegungen scheint überdies irgendwelche Annahme betreffs der Valenzelektronen überflüssig zu sein. Es wäre also vielleicht besser, in diesem Zusammenhang von „innerer Assoziation" zu sprechen, statt koordinierter Verkettung, weil die betreffenden Kräfte denen der gewöhnlichen Assoziation ähneln. Bei dieser inneren Assoziation wird lediglich die freie Drehbarkeit verhindert.

In Methylazetat existiert eine starke Anziehung zwischen den CH_3- und $C{=}O$-Gruppen, und diese zwei Gruppen liegen nicht viel näher aneinander als in der *trans*-Stellung in Diazetyl. Deswegen spielt wahrscheinlich nicht nur die gegenseitige Abstoßung der beiden $C{=}O$-Gruppen eine merkliche Rolle in dieser *trans*-Stellung, sondern auch die zwei Anziehungen zwischen den CH_3- und $C{=}O$-Gruppen.

In den drei Verbindungen Azetylazeton, Essigsäureanhydrid und Azetessigester können sich je zwei der CH_3-, $C{=}O$- oder *OH*-Gruppen viel näherstellen als in den vorhergehenden Molekülen. In einem extremen Falle ist höchstwahrscheinlich die freie Drehung sogar sterisch verhindert. Darum würde man eine starke Verkettung oder innere Assoziation erwarten. Für Essigsäureanhydrid und die Ketonformen von Azetylazeton und Azetessigester würde man nämlich eine starke Interaktion zwischen den CH_3- und $C{=}O$-Gruppen erwarten und für die Enolformen letzterer zwei Verbindungen eine sehr starke Interaktion zwischen den *OH*- und $C{=}O$-Gruppen. Auch nach Sidgwicks Bemerkungen auf Grund der relativen Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln sind freie *OH*-Gruppen in der Enolform ausgeschlossen. Für alle drei Verbindungen kann man wenigstens sagen, daß das berechnete Moment unter der Annahme letztgenannter innerer Assoziation innerhalb der geschätzten Fehlergrenzen mit dem beobachteten Moment übereinstimmt. Auch weiter in Übereinstimmung mit dieser Annahme zeigt keine dieser Verbindungen eine merkliche Temperaturvariation des elektrischen Moments.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Debye auf das herzlichste für seine gastfreundliche und stets fördernde Aufnahme in seinem Institute danken. Auch Herrn Dr. Sack und Herrn Dr. Weißberger fühle ich mich für manche Gelegenheiten zu Diskussionen zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 2. Juni 1933.)

1) F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **33**, 605, 1932.
2) L. Ebert, Leipziger Vorträge 1929, S. 74. — C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **14**, 166, 1931.
3) N. V. Sidgwick, The Electron Theory of Valency, S. 252.

Die Dipolmomente von para Chlor- und para Brom-phenol.

Von M. A. Govinda Rau.

In der letzten Zeit ist eine Kontroverse entstanden zwischen J. W. Williams[1]) und H. L. Donle[2]) bezüglich der Genauigkeit ihrer Dipolmomentmessungen von *p*-Chlor- und *p*-Brom-phenol, die weit außerhalb des scheinbaren experimentellen Fehlers voneinander abweichen. Beide Autoren haben die Werte für die Polarisation P_2 des gelösten Stoffes aus mehreren Konzentrationen mittels der Methode der Lösungen berechnet, wie dies von der Mehrheit der Autoren auf diesem Gebiet ausgeführt wird, und dann diese Werte extrapoliert auf den Wert bei unendlicher Verdünnung $P_{2\infty}$.

In einer Arbeit, die in kurzem andernorts erscheinen soll, habe ich gezeigt, daß die bei dieser Rechnungsmethode eingeführten Fehler verhältnismäßig groß sind und daß bedeutend genauere Werte mit den gleichen Experimentaldaten durch die Methode von Hedestrand[3]) gewonnen werden können. Wenn die Berechnungen auf diese Art ausgeführt werden, so werden die Diskrepanzen zwischen den beiden Beobachtungsreihen viel geringer, man kann sogar sagen, daß sie verschwinden. Dies zeigt die folgende Tabelle:

Autor	Veröffentlicht		Neu berechnet			
	$P_{2\infty}$	$\mu \cdot 10^{18}$	α	β	$P_{2\infty}$	$\mu \cdot 10^{18}$
p-Chlor-phenol.						
Williams[1])	180	2,68	7,95	465	146,3	2,33
Donle[2]) ...	139,6	2,22	7,53	457	139,8	2,22
p-Brom-phenol.						
Williams..	206	2,86	8,12	963	148,8	2,33
Donle.....	133,5	2,13	7,43	934	139,0	2,18

Hier ist α der Koeffizient der Änderung der DK mit der Konzentration und β der der Dichte. Die Werte von Williams gelten für 25° C, die von Donle für 22° C.

Es möge noch erwähnt werden, daß die DK- und Dichtewerte beider Autoren, aufgezeichnet als Funktion der Konzentration, gerade Linien ergeben, was darauf hindeutet, daß keine Assoziationseffekte in den Bereich der gemessenen Konzentration bemerkbar sind. Nur bei der höchsten Konzentration, die Donle gemessen hat (0,09 *M*), scheint eine kleine Abweichung von der Linearität vorzuliegen.

1) J. W. Williams, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **20**, 175, 1933.
2) H. L. Donle, ebenda (B) **20**, 182, 1933.
3) G. Hedestrand, ebenda (B) **2**, 428, 1929.

1) J. W. Williams u. J. M. Fogelberg, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1356, 1930.
2) H. L. Donle u. K. A. Gehrkens, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **18**, 316, 1932.

Bangalore, Indian Institute of Science.

(Eingegangen 10. Mai 1933.)

BESPRECHUNGEN.

M. Planck, Wege zur physikalischen Erkenntnis. Reden und Vorträge. Gr.-8°. IX und 280 S. Leipzig 1933. S. Hirzel. RM 6.—, geb. RM 8.—.

Das Buch erscheint nach all den Glückwünschen und Ehrungen Plancks anläßlich der Beendigung eines Dreivierteljahrhunderts seines so überaus fruchtbaren Lebens wie ein Symbol seiner schlichten und bescheidenen Sachlichkeit. Wir müssen ihm und dem Verlag dankbar sein, daß durch die Herausgabe dieser Auswahl von Reden und Vorträgen uns der Zugang zu der philosophischen Gedankenwelt dieses großen Physikers ermöglicht wurde.

Die Fortschritte der physikalischen Wissenschaft in den letzten Dezennien haben sie unmittelbar an die philosophische Frage nach der Sicherheit und den Grenzen unseres Erkennens herangeführt. Was Wunder, wenn gerade Planck diese Frage einer kritischen Untersuchung unterzieht. Sein Lebenswerk verlangte nach all der Fülle seiner Einzelarbeiten diese abschließende philosophische Betrachtung, wie es bei Mach, Helmholtz und Ostwald nicht anders war. Dem Kenner seiner Vorlesungen erscheint sie daher als die Krönung seiner Lebensarbeit. Weit gefehlt aber die Annahme, daß sie die Kennzeichen des Alters an sich trüge. Im Gegenteil, die Vorträge zeigen eine ungewöhnliche Frische und werden wegweisend die Forschung der Zukunft beeinflussen, so wie der Leidener Vortrag von vor 25 Jahren heute um nichts weniger lesenswert ist als damals.

Obwohl dieses Buch über jede Empfehlung erhaben ist, verlangen es die Zeiten, daß auf es ausdrücklichst aufmerksam gemacht wird. Jeder an den exakten Naturwissenschaften Teilhabende wird von den Vorträgen voll ausgefüllt sein. Sie werden ihn sacht bei der Alltagsarbeit, dem physikalisch Gegebenen, aufnehmen, ihn sicheren Wegs zur Problemstellung führen, in ihm das Bedürfnis nach befriedigender Lösung wecken und, angelangt auf der Höhe, ihm den Ausblick auf die möglichen Lösungen eröffnen. Und alles dies in der bei Planck bekannten Einfachheit und Prägnanz des Ausdrucks und in der Anschaulichkeit seiner Sprache. Ob es sich um das Problem der Kausalität, um das der Realität der Außenwelt, um

den Begriff des physikalischen Weltbildes oder den der Gesetzmäßigkeit handelt, immer versteht es Planck an vortrefflich ausgesuchten Beispielen aus der Physik den Kern und die Tragweite der Fragestellung zu erläutern. Scharf ist die Grenze zwischen Wissenschaft und Metaphysik gezogen, erstaunlich oft die Wendung, mit der das Problem einer einfachen Lösung zugeführt wird. Inhaltlich wird jeder bis zu der Stelle folgen, wo Planck den Schritt ins Metaphysische wagt. Aber auch der, der nun sich ablehnend verhalten sollte, wird anerkennen, daß es stets der Standpunkt der Fruchtbarkeit, der Leistung ist, der die metaphysische Entscheidung bestimmt. Wie könnte es auch anders sein!

Es gibt wohl kaum ein Buch der Gegenwart, aus dem Physik und Philosophie in gleicher Weise Förderung erfahren können. R. Viohl.

E. Batault, Le mystère et le paradoxe du vol animal. XIV und 243 S. Mit 19 Abb. und 1 Tafel. Paris 1933. Gauthier-Villars. Geh. Fr. 50,—.

Dieses Buch bringt mehr weitschweifige Plaudereien und ausgedehnte fremde Zitate als eigne physikalische Überlegungen. Auf Grund der Tatsache, daß die von verschiedenen Autoren berechneten Flugleistungen der Vögel (bezogen auf ihr Gewicht) bedeutend höher liegen als die stärksten spezifischen Leistungen des Menschen, ohne daß Physiologie und Anatomie Anhaltspunkte für solch verschiedene Leistungsmöglichkeiten geben, folgert der Verfasser, daß die beschleunigten Luftbewegungen beim Flügelschlagen einen mehrfachen Widerstand erzeugen müssen, als sich nach dem quadratischen Widerstandsgesetz für stationäre Strömung errechnet, das jenen Rechnungen zugrunde lag — eine Tatsache, auf die bekanntlich schon Lilienthal hingewiesen hat. Nach Meinung des Verfassers soll auch der angebliche Segelflug der Vögel in Wirklichkeit ein Schwingenflug von sehr hoher Frequenz und unsichtbar kleiner Amplitude sein. Interessant sind die zusammengestellten flugtechnischen Angaben einer großen Reihe von Vögeln und Insekten. R. Hermann.

H. Gröber und S. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. Gr.-8°. XI und 259 S. Mit 113 Abb. 2. Auflage. Berlin 1933. J. Springer. Geb. RM 22,50.

Dieses Werk stellt eine völlig neue Bearbeitung des 1921 von H. Gröber verfaßten Buches „Die Grundgesetze der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges" dar. Entsprechend dem raschen Fortschritt auf theoretischem wie experimentellem Gebiet ist das Buch nach vielen Richtungen hin erweitert worden, so daß der Leser über alle irgendwie bedeutsamen Arbeiten der Wärmeübertragung bis zum neusten Stande in ihrem Zusammenhange mit dem Ganzen leicht und schnell unterrichtet wird.

Im ersten, von H. Gröber verfaßten Teil „Wärmeleitung in festen Körpern" wird der Leser mit den mathematischen Grundlagen und den verschiedensten Randwertaufgaben vertraut gemacht. Dem zweiten Teil, „Wärmebewegung in Flüssigkeiten", schickt S. Erk einen mit Rücksicht auf das theoretische Verständnis unentbehrlichen ausgiebigen Abriß der Flüssigkeits- und Energiebewegung sowie des Ähnlichkeitsprinzipes voraus, ehe die Wärmeübergangsprobleme selbst behandelt werden. Ganz neu aufgenommen ist der dritte, ebenfalls von S. Erk bearbeitete Teil „Wärmestrahlung", so daß der Band jetzt eine abgerundete Einführung in sämtliche Formen der Wärmeübertragung vermittelt. Dabei ist trotz der Fülle des gebrachten Stoffes durch klare, sachliche und formale Gliederung der Überblick jederzeit gewährleistet, so daß das Buch für den Studierenden wie den nachschlagenden Forscher von großem Nutzen sein wird. R. Hermann.

Berichtigung

zu der Arbeit in der Phys. Zeitschr. **34**, 441 bis 447, 1933, „Über die Zündbedingung von Niedervoltbogen und gittergesteuerten Niedervoltbogen", von F. Klaiber.

Auf S. 443 linke Spalte in Gleichung (4) muß es heißen

$$F_1 = \left(\frac{\partial F(E,R)}{\partial E}\right)_{R=\text{const}}$$

statt

$$F_1 = \left(\frac{\partial F(E,R)}{\partial E}\right) R = \text{const}$$

und in Gleichung (6) $F_2 = \ldots$ entsprechend.

Auf S. 445 linke Spalte, Zeile 11 von unten muß es heißen

$$E_{st} \geqq -1{,}8 \quad \text{statt} \quad E_{st} \geqq 1{,}8.$$

Auf S. 447 in Gleichung (12) muß das zweite Glied auf der rechten Seite lauten

$$\sqrt{2k}\int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f_2(V)}{\sqrt{V}}\sqrt{M}\,dV \quad \text{statt} \quad \sqrt{2k}\int_{V=0}^{V=E_a} \frac{f_2(V)}{\sqrt{V}}\sqrt{M}\,dV.$$

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. Heinrich Jung für Geophysik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. ing. Gerhard Haenzel zum ord. Professor der Geometrie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der a. o. Professor für Technologie der Proteine an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Otto Gerngroß zum ord. Professor der chemischen Technologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Ankara, der Privatdozent für Mathematik an der Technischen Technischen Hochschule Dresden Dr. William Threlfall zum a. o. Professor daselbst, der frühere Abteilungsleiter am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem Professor Dr. Michael Polanyi zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Manchester.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Lothar Wöhler.

Ehrung: Dem ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Wolfgang Gaede wurde von der Physical Society in London die Duddell-Medaille verliehen.

Gestorben: Der Dozent für Photographie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Professor Dr. Ludwig Außerwinkler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.